

Klaus Christ

**SPEKTRALPHOTOMETRISCHE UND
MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
MOLYBDÄN (III) - KOMPLEX - VERBINDUNGEN**

Frankfurt am Main 1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546413_0091

SPEKTRALPHOTOMETRISCHE UND MAGNETISCHE
UNTERSUCHUNGEN
AN
MOLYBDÄN(III)-KOMPLEX-VERBINDUNGEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Klaus Christ
aus Jena

1965

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



Dekan : Prof. Dr. H. Lehmann

1. Gutachter: Prof. Dr. H.L.Schläfer

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Staude

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1965

Inhaltsverzeichnis	<u>Seite</u>
I. Einleitung und Aufgabenstellung	1
II. Experimenteller Teil	4
A. Beschreibung der Verbindungen	4
1. $K_3 [MoCl_6]$	4
2. $(NH_4)_2 [MoCl_5OH_2]$	6
3. $(NH_4)_2 [MoBr_5OH_2]$	9
4. $K_3 [Mo(SCN)_6] \cdot 4H_2O$	11
5. $K_3 [Mo(SCN)_6]$	13
6. $K_4 [Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$	15
7. $[Cr(C_5H_7O_2)_3]$	16
8. $K_3 [Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$	17
9. Mo(III)-diketon-komplexsalze	17
1. $[Mo(C_5H_7O_2)_3]$	27
2. $[Mo(C_5H_4O_2F_3)_3]$	29
3. $[Mo(C_8H_4O_2SF_3)_3]$	32
4. $[Mo(C_{10}H_9O_2)_3]$	36
10. Mo(III)-verbindungen mit α, α' -Dipyridyl und o - Phenanthrolin	40
a) $[MoCl_4 Dipy] (Dipy \cdot H)$	43
b) $[MoCl_4 Phen] (Phen \cdot H)$	44
B. Erfolgreiche Versuche	47
C. Analytischer Teil	50

III.	Spektralphotometrische Messungen	54
A.	Reflexionsspektren	54
B.	Absorptionsspektren	74
IV.	Magnetische Messungen	83
A.	Allgemeines	83
B.	Die Meßwerte	84
	1. Eichung des Magneten	84
	2. Die Meßergebnisse der Verbindungen	85
V.	Röntgendiagramme	94
VI.	Theoretischer Teil	96
	1. Magnetismus	96
	2. Spektren	103
VII.	Experimenteller Anhang	121
	1. Stickstoffreinigungsanlage	121
	2. Reinigung der Lösungsmittel	126
	3. Einzelne Operationen unter Stickstoff	131
VIII.	Zusammenfassung	145
IX.	Literatur	146

I. Einleitung und Aufgabenstellung

1778 entdeckte SCHEELE (1) das Molybdän und bereits LAVOISIER und BERZELIUS (2) synthetisierten und beschrieben einige Verbindungen dieses Elementes. Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem bei den Übergangsmetallen in der 6. Nebengruppe, zwischen Chrom und Wolfram stehend, ist seine chemische Reaktionsweise vielfältiger Natur. So kann es in seinen Verbindungen die Oxydationszahl 0, +2, +3, +4, +5 und +6 annehmen, wobei ein Teil der Übergänge vergleichsweise leicht stattfinden kann. Die bei den Molybdänverbindungen auftretenden häufigsten Koordinationszahlen sind 4, 6 und 8.

Unter all diesen Koordinationsverbindungen beanspruchen die mit der Oxydationsstufe +3 ein großes Interesse, denn diese sind den entsprechenden Verbindungen des homologen Chrom an die Seite zu stellen, und die Frage ist gerechtfertigt, inwieweit dies erlaubt ist. Somit liefert das Studium dieser Molybdän(III)-komplexverbindungen weitere Unterlagen, die für die Kenntnis und die Bearbeitung des d^3 -Problems von Wichtigkeit sind.

CHILESOTTI (3,4,5) stellte als erster einen Molybdän(III)-komplex in Form des $K_3[MoCl_6]$ her. MAAS und SAND (6) folgten mit dem $K_3[Mo(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ und FOERSTER und FRICKE (7) synthetisierten Salze vom Typ $Me_2[MoX_5H_2O]$, wobei $X = Br, Cl$ ist. In neuerer Zeit stellte STEELE (8) auch Verbindungen mit

o-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl her. Weiterhin ist der Cyanokomplex $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ - von YOUNG (9) dargestellt- zu erwähnen.

Ein Teil dieser Substanzen wurde auch magnetisch und spektral-photometrisch vermessen. HARTMANN und SCHMIDT (10) behandelten erfolgreich das $K_3[MoCl_6]$ mit ligandenfeldtheoretischen Überlegungen, wie sie von HARTMANN und ILSE (11) entwickelt wurden.

Aufgabe dieser Arbeit war es nun, einmal das vorhandene Meßmaterial von bekannten Molybdän(III)-verbindungen in spektralphotometrischer und magnetischer Hinsicht zu ergänzen. Andererseits zu versuchen, neue Komplexverbindungen zu synthetisieren, sie mit den beiden erwähnten physikalischen Meßmethoden zu untersuchen und deren Resultate in die bestehenden theoretischen Vorstellungen über d^3 -Komplexe einzuordnen.

Für die präparative Seite verdient erwähnt zu werden, daß die Komplexbildungstendenz beim dreiwertigen Molybdän geringer ist als beim dreiwertigen Chrom. Dadurch sind hinsichtlich der Auswahlmöglichkeiten bezüglich geeigneter Liganden enge Grenzen gesetzt.

Ein weiterer bedeutsamer Unterschied zwischen Chrom und Molybdän bekundet sich in der Lage der Redoxpotentiale ihrer Verbindungen mit jeweils dreiwertigem Metall.

So fanden SMITH (12), DUCRET (13) und DWYER (14) für das System Cr^{+3}/Cr^{+6} in 4 n Salzsäure ein Potential von $\pi = 1,1V$. Dagegen konnte für das System Mo^{+3}/Mo^{+5} bei gleicher Säurekonzentration von FRICKE und HAUSWALD (15) ein Wert von

$\eta = +0,176V$ für die rote Molybdän(III)-salzlösung ermittelt werden, wobei jedoch das entsprechende Potential der grünen Molybdän(III)-salzlösung nach TOURKY (16) noch um mindestens $0,3V$ tiefer liegt.

Daraus folgt, daß Lösungen von Molybdän(III)-salzen im Gegensatz zu denen des dreiwertigen Chroms sehr sauerstoffempfindlich sind. Dies hat für die präparative Arbeitsmethodik die überaus wichtige Konsequenz, die Umsetzungen in einer Inertgasatmosphäre vorzunehmen. Darüber hinaus wurden Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns dargestellt, die nicht nur in Lösung sondern auch in Substanz extrem luftempfindlich sind. So erhitzen sich die Molybdän(III)-diketonkomplexsalze spontan, wenn sie der Luft ausgesetzt sind, und hinterlassen dabei einen teerartigen Rückstand. Hier erfordert diese Eigenschaft auch bei der Handhabung der festen Substanz einen völligen Ausschluß von Sauerstoff, das auch für die Meßtechnik von großer Wichtigkeit ist.

II. Experimenteller Teil

A. Beschreibung der Verbindungen

1. $K_3[MoCl_6]$

a.) Darstellung

Es kamen die beiden nachstehend beschriebenen Methoden zur Anwendung. Die erste ist eine Kombination der von STEELE (17) und SENDEROFF (18) gegebenen Präparationsvorschriften. Die zweite erfolgt unter Anlehnung an die von ROSENHEIM (19) und CHILESOTTI (5) beschriebene und von FOERSTER und FRICKE (7) überarbeitete Darstellung.

aa) 90 g KOH werden in 400 cm³ Wasser gelöst und 120 g MoO₃ hinzugefügt. Die erhaltene Lösung wird in 600 cm³ rauchende Salzsäure gegossen und das Ganze in das Elektrolysicrgefäß (Abb.46) gegeben. Als Anode dient ein Kohlestab, der in konzentrierte Salzsäure eintaucht, und als Kathode wird eine Quecksilberschicht verwandt. Es wird mit 10 Amp. beziehungsweise einer Stromdichte von $D_1=0,08 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei einer 30proz. Stromausbeute elektrolysiert.

Nach beendeter Reduktion wird über eine G-4-Fritte unter Stickstoff filtriert. Das Filtrat wird in einem Zweihalskolben aufgefangen, auf 60°C erwärmt und so lange Chlor-

wasserstoff eingeleitet, bis sich die Lösung von selbst auf Raumtemperatur abgekühlt hat. Darauf wird auf 0°C abgekühlt und weiterhin HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Der erhaltene stark salzsaure Kristallbrei wird an der Luft über eine Glasfritte abgesaugt, zunächst mit 200 cm^3 12n HCl , darauf mit 80 cm^3 6n HCl , dann mit 200 cm^3 eines Gemisches - bestehend aus 12n HCl und Methanol (1:1) - und schließlich mit 900 cm^3 Methanol gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vacuum über KOH .

Der Chlorwasserstoff wird einer Stahlflasche entnommen und mit einer salzsauren $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ -Lösung gewaschen. Es wird ihm etwas Stickstoff beigemischt, um ein Verstopfen des Einleitungsrohres zu unterbinden.

ab) 80 g MoO_3 werden mit 800 cm^3 rauchender Salzsäure versetzt und durch anhaltendes Sieden gelöst. Dabei wird die Lösung auf ein Volumen von ca. 300 cm^3 eingengt. 400 cm^3 7n Salzsäure werden hinzugefügt und das Ganze wird mit 14 Amp. an einer Platinblechkathode (wirksame Oberfläche 270 cm^2) bei 30 proz. Stromausbeute reduziert. Die erhaltene dunkelrote Lösung wird filtriert und im Vacuum bei ca. 60°C auf ein Volumen von 300 cm^3 eingedampft. Anschließend wird sie auf 80°C erhitzt, und eine heiße Kaliumchloridlösung (82 g KCl in $250\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$) hinzugegeben und sofort Chlorwasserstoff bis

zur Sättigung eingeleitet. Darauf wird filtriert und gewaschen wie unter aa) beschrieben.

Ber. Mo : 22,5 %

Gef. Mo : 22,4 %

b) Eigenschaften

Hellrotes Kristallpulver, das in Dimethylformamid völlig unlöslich ist.



a) Allgemeines

Die Darstellung des reinen Molybdänpentachloromonoaquo-salzes erfolgte unter Verwendung der kurzen Vorschrift von STEELE. Diese liefert aber nur eine vergleichsweise geringe Ausbeute. Als Ausgangssubstanz für weitere Komplexsalze wurde es jedoch in wesentlich größeren Mengen benötigt. Variiert man das Verfahren nun so, daß eine beträchtlich höhere Ausbeute an Ammonium-Mo-III-salz resultiert, so zeigt es sich, daß es immer mit einem gewissen Prozentsatz an Hexachlorosalz verunreinigt ist.

Für seine präparative Weiterverwendung ist dies jedoch völlig ohne Bedeutung. Somit besteht eine weitere Präparation in der Darstellung eines Gemisches - bestehend aus $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$ und $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]$ - wobei die Angaben von CHILESOTTI zu Hilfe genommen wurden.

ba) Darstellung von $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$

35 g MoO_3 werden in 400 cm³ rauchender Salzsäure durch längeres Sieden gelöst. Es verbleiben 130 cm³ einer klaren Lösung, die mit 270 cm³ einer 9n Salzsäure versetzt und anschließend der elektrolytischen Reduktion mit einer Platinblechkathode (Oberfläche: 270 cm²; i=7A; 30 proz. Stromausbeute) unterworfen wird. Die MoCl_3 -Lösung wird filtriert, 15 g NH_4Cl in 135 cm³ Wasser hinzugefügt und im Vacuum bei 70°C bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Diese setzt ein, wenn das Volumen der Lösung ca. 200 cm³ beträgt. Es wird mit Eiswasser gekühlt und das ausgefallene $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$ abfiltriert. Gewaschen wird mit 200 cm³ 95 proz. Äthanol, darauf mit 500 cm³ absolutem Äthanol. Trocknung erfolgt im Vacuum über CaCl_2 .

Ber.:	Mo	29,3%	NH_4	11,0%
Gef.:	Mo	29,2% (Titn.)	NH_4	10,9%

bb) Darstellung von $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]/(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$

80 g MoO_3 werden in rauchender Salzsäure gelöst und die

erhaltene Lösung (340 cm^3) mit rauchender Salzsäure bis zu einem Volumen von 800 cm^3 aufgefüllt. Mit einer Platin-kathode (Oberfläche: 270 cm^2) und einer Stromstärke von 14 Amp. elektrolysiert man 13 Stunden lang. Die reduzierte Lösung wird filtriert, im Vacuum bei ca. 65°C auf ein Volumen von 300 cm^3 eingeeengt und 60 g NH_4Cl in 150 cm^3 heißem Wasser hinzugefügt. Anschließend erhitzt man das Ganze auf 80°C , leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht sie wie unter 1.-aa) beschrieben.

Ber.: für $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$:	Mo	26,4%	NH_4	11,0%
für $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]$:	Mo	29,3%	NH_4	14,9%
Gef.:	Mo	29,0%(T)	NH_4	11,5%

Wie die Analysenresultate zeigen, enthält das Gemisch etwa 11% Hexachlorosalz.

3. $(\text{NH}_4)_2[\text{MoBr}_5\text{OH}_2]$

a) Darstellung

Das Komplexsalz wurde nach der von ROSENHEIM (19) und FOERSTER (7) gegebenen und von SCHMIDT (20) modifizierten Vorschrift präpariert.

MoO_3 wird in 11n Bromwasserstoffsäure gelöst, wobei eine Endkonzentration von 25 g MoO_3 in 100 cm³ Lösung resultiert. Diese wird zunächst an einer Platinkathode elektrolytisch reduziert (Bedingungen wie bei $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ beschrieben), da die Lösung freies Brom enthält, das sich beim Auflösen des MoO_3 bildet und eine Quecksilberkathode stromundurchlässig machen würde. Gegen Ende der Elektrolyse wird dann eine Hg-Elektrode verwandt (wie bei $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ angeführt). Die filtrierte reduzierte Lösung wird auf 60°C erwärmt, mit einer heißgesättigten Ammoniumbromidlösung, die die Hälfte der berechneten Menge NH_4Br enthält, versetzt und bis zur beginnenden Kristallisation im Vacuum eingeengt. Es wird gekühlt, das ausgefallene Salz filtriert, gewaschen - zunächst mit einem Gemisch aus HBr und Äthanol, dann mit reinem Äthanol - und getrocknet.

Ber. :	Mo 17,5 %	NH_3 6,2 %
Gef. :	Mo 17,7 %	NH_3 6,3 %

b) Eigenschaften

Dunkelgranatrote Kriställchen von vergleichsweise hohem spez. Gewicht. Sie sind mit tiefroter Farbe in Dimethylformamid (DMF) sehr gut löslich.

Wird Diäthyläther zu dieser Lösung hinzugefügt, so fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich aufgrund der analytischen Befunde als NH_4Br erweist. Wird weiter mit Äther verdünnt, so bekommt man eine hellgelbe Lösung und am Boden des Gefäßes setzt sich ein dunkelrotes Öl ab.

Somit tritt in DMF relativ schnell eine Solvolyse ein. Zunächst wird eine Dissoziation erfolgen:



Das entstandene MoBr_3 wird darauf solvatisiert:



und das DMF-Addukt ist dann in dem dunkelroten Öl enthalten.

Daß die Bildung eines solchen Adduktes bzw. Komplexes sehr wahrscheinlich ist, zeigen analoge Untersuchungen beim dreiwertigen Chrom. Hier konnten ROLLINSON und WHITE (21) durch Umsatz von $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Dimethylformamid

eine Verbindung vom Typ $[\text{Cr}(\text{DMF})_3\text{Cl}_3]$ isolieren.

Ferner sei in diesem Zusammenhang eine Arbeit von SCHNEIDER (22) erwähnt, in der ebenfalls von Metall - Dimethylformamid-Komplexsalzen berichtet wird. Neben solchen von zweiwertigen wurden hier auch einige von dreiwertigen Metallionen dargestellt. So zum Beispiel $[\text{Cr}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$ und $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$.

4. $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

a) Darstellung

Sie geschah nach den Angaben von MAAS und SAND (6), die etwas variiert wurden.

38g MoO_3 und 35g KOH werden in 225 cm³ Wasser gelöst und 210g KSCN in 150 cm³ Wasser hinzugesetzt. Nun werden langsam unter intensivem Rühren und Eiskühlung 190 cm³ rauchende Salzsäure hinzugefügt. Die tiefrote Lösung bleibt 3-4 Stunden stehen, darauf wird von den ausgefallenen roten Schmieren abfiltriert und sie wird in das Elektrolysegefäß (Abb. 46) eingegeben. Es wird solange mit einer Platinkathode reduziert (wirksame Oberfläche: 135 cm², $i = 0,4$ A) bis die Lösung hellgelb geworden ist. Als Anode dient dabei ein Bleistab, der in 10 proz. Schwefelsäure

eintaucht. Die abfiltrierten roten Schmieren verfestigen sich nach kurzer Zeit zu Kristallklumpen. Diese werden zerrieben und das Kristallpulver wird während der Elektrolyse der Lösung wieder zugefügt.

Elektrolysiert man sofort die erhaltene Lösung ohne sie stehen zu lassen und zu filtrieren, so setzen sich die Schmieren auf der Kathode und dem Tondiaphragma ab und stören den Reduktionsvorgang.

Das Auftreten solcher schmierenartiger Produkte findet seine Erklärung in der Reaktion von Molybdän-6-Verbindungen mit freier Rhodanwasserstoffsäure. Nach ROSENHEIM und KOSS (23) entstehen bei diesem Umsatz tiefrote Rhodanide vom fünfwertigen Molybdän.

Die ausreduzierte Lösung wird unter Stickstoff filtriert (G-4-Fritte), das Filtrat mehrere Stunden bei 5°C stehen gelassen und die ausgefallenen gelben Kristalle werden über eine mit Eiswasser gekühlte Glasfritte abfiltriert. Gewaschen wird mit eiskalter $n/500$ Salzsäure und anschließend mit wenig Wasser. Getrocknet wird die Substanz auf einem Tonteller.

Zur Umkristallisation werden 120g derselben - von mehreren Ansätzen herrührend - bei 30°C in 90 cm³ $n/100$ Salzsäure gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und bei der gleichen Temperatur werden die Kriställchen abfiltriert. Gewaschen wird dreimal mit je 20 cm³ eiskaltem Wasser. Ausbeute nach dem Trocknen auf Ton: 33g.

Ber. :	Mo	15,1 %	C	11,4 %	N	13,3 %
Gef. :	Mo	15,3 %	C	11,2 %	N	13,4 %

5. $K_3[Mo(SCN)_6]$

a) Darstellung

Die kristallwasserhaltige Substanz wird in ein längliches Schlenkgefäß (Nr. 1 Abb. 1), das einen relativ kleinen Durchmesser hat, eingegeben. Das Gefäß wird über ein Zwischenstück (Nr. 2) mit einer Kühlfalle verbunden, in eine modifizierte Tropenpistole geschoben und securiert. Darauf wird bei ca. 100°C im Vacuum unter laufender Pumpe (über Hahn Nr. 4)

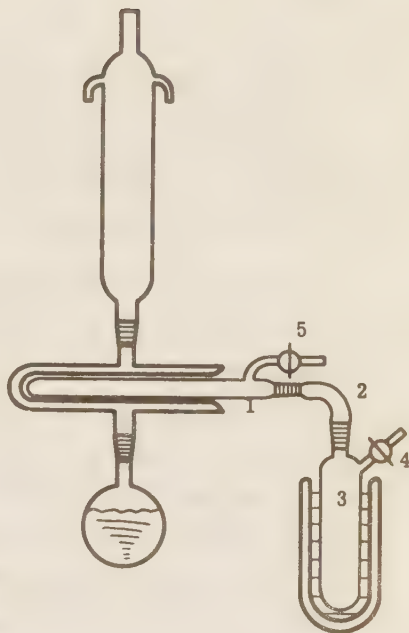


Abb. 1

die Substanz von ihrem Kristallwasser befreit, wobei die Kühlfalle sich in flüssiger Luft befindet. Nach beendeter Entwässerung wird über Hahn Nr. 5 Stickstoff eingelassen und das Schlenkgefäß mit einer Kappe verschlossen.

Ber.:	Mo	17,1 %	C	12,5 %	N	14,9 %
Gef.:	Mo	17,2 %	C	12,7 %	N	15,0 %

b) Eigenschaften

Lockerer, braunes Pulver, das feuchter Luft ausgesetzt zunächst eine rote Farbe - wie unter dem Mikroskop sehr schön zu beobachten ist - annimmt, die dann nach einiger Zeit in ein reines Gelb übergeht.

Die analytischen und magnetischen Befunde zeigen, daß auf diese Art eine Substanz von einwandfreier Beschaffenheit erhalten werden kann.

Nach dem experimentellen Ergebnis, daß das $K_3 [Mo(SCN)_6]$ bei Feuchtigkeitszutritt zunächst einen rötlichen Farbton annimmt, ist zu schließen, daß sich hier eine Verbindung bildet, die weniger als 4 Mol Kristallwasser enthält. Andererseits haben MAAS und SAND (6) als Trocknung für das Kaliumhexarhodanomolybdän(III)-salz-tetrahydrat ein Stehenlassen über Schwefelsäure angegeben. Dabei erhielten sie ein rotes Produkt. Es ist somit unwahrscheinlich, daß die Autoren damit ein völlig wasserfreies Komplexsalz in Händen hatten.

Wahrscheinlich ist dies die tiefere Ursache für den Meinungsstreit bezüglich der Konstitution dieses Hexarhodanosalzes, der zwischen SAND (24,25,26,27,28) und ROSENHEIM (29,30,31,32,33) ausgefochten wurde, bei dem der Wassergehalt unter anderem eine wichtige Rolle spielte.

6. $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) Darstellung

Sie erfolgte nach der von YOUNG (9) gegebenen und auch von STEELE (34) verwandten Vorschrift. Dabei wurden einige Abänderungen, besonders in apparativer Hinsicht vorgenommen.

In je einem Schlenkgefäß werden 18g KCN und 10,5g $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ durch 24-stündiges Auspumpen, wobei in gewissen zeitlichen Abständen Stickstoff eingelassen wird, von anhaftender Luft befreit. Darauf wird das KCN unter Stickstoff mit 105 cm³ Wasser versetzt (dazu exper. Anhang). Über einen Krümmer (rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit zwei Kernschliffen) wird die auf 0°C abgekühlte KCN-Lösung in das das $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ enthaltene Gefäß übergeführt. Letzteres löst sich darin auf. Die entstandene dunkelbraunrote Lösung läßt man über Nacht bei 5°C stehen. Darauf wird sie unter Stickstoff in das Dekantiergefäß (Nr. 1 in Abb. 46) filtriert und mit 45 cm³ luftfreiem Äthanol versetzt. Dabei fällt ein schwärzlichgrüner Niederschlag aus, der durch Dekantieren (Abb.46) gereinigt wird. Dies erfolgt zunächst zehnmal mit insgesamt 420 cm³ 80 proz. Äthanol und darauf fünfmal mit insgesamt 200 cm³ 98 proz. Äthanol. Anschließend filtriert man unter Stickstoff, wäscht mit 100 cm³ Äthanol und trocknet im Vacuum über CaCl_2 , das zuvor durch Evacuieren von Luft befreit wird.

Ber.:	Mo	20,4 %	C	17,8 %	N	20,9 %
Gef.:	Mo	20,7 %	C	17,7 %	N	21,1 %

b) Eigenschaften

Schwärzlichgrüne Kristalle, die sich in Wasser mit brauner Farbe lösen. Bei weiterer Verdünnung wird die Lösung rosafarben, die jedoch schnell durch Oxydation verblaßt.

7. $[\text{Cr} (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$

a) Darstellung

Es wurde nach GACH (35) dargestellt.
Dabei werden $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und Acetylaceton in einer Methanol-Wasser-Mischung durch Erhitzen am Rückfluß zum Umsatz gebracht. Die nach dem Eindampfen der Lösung gewonnenen Kristalle werden durch zweimalige Extraktion mit einem Chloroform-n-Hexan-Gemisch (1:2) gereinigt. Daran schließt sich dann ein Umlösen aus Methanol an.

Ber.:	C	51,5 %	H	6,0 %
Gef.:	C	51,7 %	H	6,1 %

8. $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$

a) Darstellung

Die Präparation der Substanz erfolgte nach ROESLER (36). Das dabei entstandene Reaktionsprodukt wird mit Äthanol digeriert und stehengelassen, damit sich der Reaktionschlamm absetzen kann. Die Lösung wird mehrmals über eine G-4-Fritte filtriert, das Filtrat eingeeengt und die erhaltenen Kristalle zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Für die Analyse wird die Substanz durch Trocknen bei $110^{\circ}C$ von ihrem Kristallwasser befreit.

Ber.:	Cr 8,8 %
Gef.:	Cr. 8,9 %

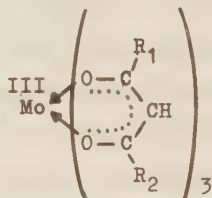
9. Molybdän(III)-diketonkomplexsalze

a) Allgemeines (37,38)

Dadurch, daß die Komplexbildungstendenz beim dreiwertigen Molybdän wesentlich geringer ist als beim dreiwertigen Chrom, sind den Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich geeigneter Liganden, zur Darstellung neuer Komplexsalze, enge

Grenzen gesetzt. Hier bot sich nun die Substanzklasse der 1,3-Diketone mit ihrer Eigenschaft stabile Chelatverbindungen zu bilden an.

Diesen Verbindungen vom Typ der Innerkomplexe kommt die folgende Struktur zu:



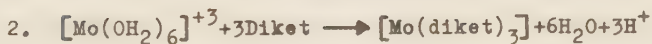
Während der Anfertigung vorliegender Arbeit sind auch von anderer Seite einige Arbeiten auf diesem Gebiet publiziert worden. So wurde über den Umsatz von Acetylaceton mit Molybdän(III)-salzen in wässriger Phase sowohl von LARSON und MOORE (39) als auch von BALTHIS (40) berichtet. DUNNE und COTTON (41) untersuchten den Umsatz von Molybdänhexacarbonyl mit Acetylaceton und Trifluoracetylaceton in Abwesenheit von Wasser.

Der Gegenstand der vorgenommenen Untersuchungen war zunächst die Reaktion von $K_3[MoCl_6]$ mit Acetylaceton und Trifluoracetylaceton. Dies geschah in methanolischer wässriger Lösung bei Zimmertemperatur unter Abpufferung der entstehenden Säure mit Ammoniumacetat. Im Verlaufe des Umsatzes nimmt die Lösung jeweils einen tiefdunkelroten Farbton an, und die Komplexsalze fallen nach längerem Stehen aus. Es läßt sich vermuten, daß die Reaktion zunächst durch eine Aquotisierung des Komplexes eingeleitet wird und daß dann der Angriff des 1,3-Diketons auf das aquotisierte Molybdän(III)-ion erfolgt. Summarisch läßt sich dieser Vor-

gang durch



und



(wobei: Diket=diket.H)

darstellen.

Hier im Fall der Molybdän(III)-verbindung mit Acetylaceton wurde durch einen Vorversuch festgestellt, daß es unbedingt erforderlich ist, auf den sorgfältigen Ausschluß von freiem Sauerstoff zu achten und die Reaktionen in einer Stickstoffatmosphäre ablaufen zu lassen. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Handhabung und Aufbewahrung der präparierten Substanzen und auch die Reinigung der Lösungsmittel vorzunehmen. (Bezüglich der Arbeitstechnik siehe experimentellen Anhang und HERZOG und DEHNERT (42)). Denn das Reaktionsprodukt, das bei einem an der Luft abgelaufenen Umsatz von $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ und Acetylaceton erhalten worden war, wies die folgende analytische Zusammensetzung auf:

Gef.:	C 39,1 %	H 4,7 %
-------	----------	---------

Ber.f. $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$:	C 45,8 %	H 5,4 %
--	----------	---------

das sehr für ein Oxydationsprodukt des $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ spricht.

Da sich $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besser als $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ in einem Gemisch, bestehend aus Methanol und Wasser, löst, wurde

auch dieses mit in den Kreis der Untersuchungen einbezogen, um seine Verwendbarkeit als Ausgangsmaterial für die Molybdän(III)-diketonkomplexsalze zu prüfen. Entsprechende Versuche ergaben jedoch ein negatives Resultat. Mit Acetylaceton fand nicht der geringste Umsatz statt. Die Lösung behielt ihre ursprünglich hellgelbe Farbe und es trat nicht die geringste Rotfärbung auf, die das Entstehen der zu erwartenden Verbindung indiziert hätte. Dies steht in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von SCAGLIARINI und TARTARINI (43), die feststellten, daß sich aus dem Ion $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{-3}$ erst nach mehrtägigem Erhitzen auf 50-60°C in Lösung ein Rhodanidligand abspalten läßt. Somit verläuft hier die Aquotisierung wesentlich langsamer. Daher ist das Hexarhodanomolybdän(III)-ion wegen seiner vergleichsweise großen Stabilität für den gedachten Zweck unbrauchbar.

Da das Molybdän(III)-trisacetylacetonat sich als völlig unlöslich in n-Hexan erwies, konnte es aus einem Gemisch von n-Hexan/Tetrahydrofuran (2:1) gut umkristallisiert werden.

Dieses Lösungsmittelgemisch ist insofern für diesen Zweck sehr geeignet, da das System n-Hexan/Tetrahydrofuran ein azeotropes Gemisch bildet, dessen Siedepunkt bei 63°C liegt und dabei eine Zusammensetzung von 53,5 Wt% THF aufweist (44,45). Demzufolge besitzt das System ein Siedepunktminimum bzw. ein Dampfdruckmaximum (46), und auf obige Zusammensetzung angewandt, ergibt es eine Anreicherung von THF im Kondensat. Letzteres ist deswegen für die Umkristallisation von Bedeutung, da sie in Form einer Extraktion abläuft, bzw. sie unter destillativen Bedingungen vorgenommen wird. Natürlich ändern sich in dem Maße wie die Konzentration an Komplexsalz in dem binären Gemisch ansteigt, auch dessen Dampfdruck - und somit seine Siedepunkteigenschaften. Dies kann hier jedoch außer Acht gelassen werden.

Beim Molybdän(III)-tris-tri-fluoracetylacetonat ergab sich jedoch entgegen der Beobachtung von COTTON (41) die bemerkenswerte Tatsache, daß es in einem so unpolaren Lösungsmittel wie n-Hexan in beträchtlichem Ausmaß löslich ist.

Es wurde eine in n-Hexan lösliche Form gefunden. Es konnten zwei Modifikationen isoliert werden, indem das Rohprodukt zunächst erschöpfend mit n-Hexan und sodann anschließend mit Diäthyläther extrahiert wurde.

Um diese Umsetzung auf weitere 1,3-Diketone ausdehnen zu können, die wesentlich ungünstigere Lösungseigenschaften als die beiden vorausgegangenen zeigen, war es zunächst nötig, ein geeignetes Reaktionsmedium zu finden. Dieses muß sowohl Wasser enthalten, um das Ausgangsmolybdänsalz zu lösen und zu aquotisieren, als auch in der Lage sein, das Diketon quantitativ aufzunehmen.

Es erwies sich, daß binäre Gemische - wie zum Beispiel Dioxan/Wasser oder Tetrahydrofuran/Wasser versagen, da schon bei etwas höheren Salzkonzentrationen durch den Salzeffekt (47,48,49,50,51) Entmischungen auftreten. Es kam schließlich ein ternäres Gemisch von Dioxan/Methanol/Wasser zur Anwendung. Da $K_2[MoCl_6]$ in diesem Gemisch selbst nach längerem Rühren nur mäßig löslich ist, wurde das Monoaquopentachlorosalz, $(NH_4)_2[MoCl_5OH_2]$, als Ausgangsmaterial verwendet, das bereits nach kurzer Zeit in Lösung geht. Das Monoaquopentachlorosalz besitzt bezüglich dieser Verwendung noch einen weiteren Vorteil gegenüber dem Hexachlorokomplex.

Wie STEELE (17) feststellen konnte, zeigt letzterer in Lösung nach 15 Minuten noch keine signifikante Hydrolyse, während ersteres durch einen Anstieg der Leitfähigkeit der Lösung nach der gleichen Zeit eine solche aufweist. Mit Thenoyltrifluoraceton und Benzoylaceton konnten damit die Molybdän(III)-tris-diketonverbindungen erhalten werden, indem der nach dem Eindampfen im Vacuum erhaltene Rückstand jeweils mit n-Hexan extrahiert wurde.

Wie Löslichkeitsversuche mit dem $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$ zeigten, löst sich dieses Komplexsalz bereits ohne Gegenwart eines Diketons in dem ternären Gemisch mit tiefdunkelroter Farbe. Das läßt vermuten, daß bei dieser Umsetzungsart noch eine Adduktbildungsreaktion zwischen dem vollständig aquotisierten Molybdän(III)-komplex und dem Dioxan gemäß dem Gleichgewicht.



stattfindet.

Diese Methode besitzt jedoch den Nachteil, daß dabei sehr oft nach dem Einengen des ternären Gemisches das Rohprodukt in etwas schmierentartiger Konsistenz anfällt und sich daher die anschließenden Reinigungsoperationen schwierig gestalten. Dies wird von dem Dioxan verursacht, das von den drei Komponenten den höchsten Siedepunkt besitzt und sich vor allem wegen seines hohen prozentualen

Anteiles im Gemisch beim Eindampfen anreichert.

Diese Schwierigkeiten lassen sich jedoch umgehen, wenn man ein ternäres Gemisch, bestehend aus Tetrahydrofuran/Äthanol/Wasser benutzt. Dann treten keine schmierartigen Produkte mehr auf.

Das wird vor allem dadurch bewirkt, daß beim Einengen der Reaktionslösung, wie entsprechende Versuche zeigten, zunächst bevorzugt das THF abdampft, das von den drei Komponenten das größte Lösungsvermögen gegenüber den entstehenden Diketonkomplexen aufweist, und dann eine wässrige Äthanolische Lösung hinterbleibt. Jedoch ist die Löslichkeit aller zur Reaktion kommenden Verbindungen in diesem ternären Gemisch nicht so groß wie in dem, das Dioxan enthält. Im ersteren Fall muß somit mit etwas größeren Lösungsmittelvolumina gearbeitet werden.

So konnte das Molybdän(III)-tris-thenoyltrifluoracetonat durch Extraktion des abfiltrierten Rohproduktes mit n-Hexan erhalten werden. Mit einer anschließenden Ätherextraktion konnte hier eine weitere Modifikation isoliert werden.

Beim Benzoylaceton wurde das Rohprodukt mit Diäthyläther extrahiert und so das Molybdän(III)-tris-benzoylacetonat dargestellt.

Die Beobachtungen haben ergeben, daß die Ausbeuten an Molybdän(III)-tris-diketonverbindungen bei Verwendung der ternären Gemische (Dioxan/Methanol/Wasser und Tetrahydrofuran/Äthanol/Wasser) geringer sind als bei der Benutzung

des binären Gemisches (Methanol/Wasser). Bei der angegebenen Darstellung ist höchstwahrscheinlich damit zu rechnen, daß das Molybdänylion $[\text{Mo}^{\text{III}}\text{O}]^+$ auftritt. Seine Existenz wurde von WARDLAW und WORMELL (52,53) durch Darstellung entsprechender Verbindungen nachgewiesen. Aus diesem Grund sind neben den durch 1. und 2. beschriebenen Reaktionsablauf noch die Konkurrenzreaktionen 4., 5. und 6. als möglich anzusehen:



Wie man sieht, können auf diese Weise Verbindungen vom Typ $[\text{MoO}(\text{diket})]$ entstehen. Diese würden dann gegebenenfalls als Verunreinigung im Rohprodukt auftreten.

Daß diese Molybdänyldiketonverbindungen vom dreiwertigen Molybdän ein von den $[\text{Mo}(\text{diket})_3]$ -Verbindungen unterschiedliches Löslichkeitsverhalten besitzen, geht aus einer Untersuchung von MORGAN und CASTELL (54) an $[\text{MoO}(\text{Aca})] \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ hervor. Diese Substanz ist völlig ätherunlöslich. Jedoch deuten die Molybdänwerte der erhaltenen Ätherfraktionen bei $[\text{Mo}(\text{AcaF}_3)_3]$ und $[\text{Mo}(\text{TTA})_3]$ darauf hin, daß hier eventuell ein geringer Anteil von $[\text{MoO}(\text{diket})]$ -Verbindungen mit vorhanden ist. Dies ist beim $[\text{Mo}(\text{BA})_3]$ nicht der Fall. Somit ist zur Reindarstellung von $[\text{Mo}(\text{AcaF}_3)_3]$ und $[\text{Mo}(\text{TTA})_3]$

der n-Hexan-Extraktion der Vorzug zu geben.

Über die Löslichkeit der dargestellten Verbindungen in n-Hexan kann aufgrund der beim Umlösen sehr deutlich hervorgetretenen Unterschiede folgende Reihe aufgestellt werden:

unlöslich		löslich
$[\text{Mo}(\text{Aca})_3]$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right.$	$[\text{Mo}(\text{BA})_3] < [\text{Mo}(\text{TTA})_3] < [\text{Mo}(\text{AcaF}_3)_3]$

Bei den drei letzteren Komplexen handelt es sich um die jeweils in n-Hexan lösliche Modifikation.

Das Vorliegen von zwei Modifikationen, wie es beispielsweise beim Molybdän(III)-tris-trifluoracetylacetonat der Fall ist, läßt sich vielleicht durch eine Isomerie erklären, die in der Asymmetrie der Liganden ihre Ursache hat, und somit zu einer cis- und trans-Form führt, wie es Abb. 2 zeigt. Dabei wäre zu erwarten, daß eine dieser beiden Formen in einer Modifikation angereichert, vorhanden ist.

Solche Löslichkeitsunterschiede sind bei cis- und trans-Formen von Diketonkomplexen vom Typ $[\text{Me}(\text{diket})_3]$ (Me=Co, Cr) mit asymmetrischen Liganden (diket=AcaF₃, BA) von FAY und PIPER (55,56) beobachtet worden. So fanden sie für das cis- $[\text{Cr}(\text{BA})_3]$ eine Löslichkeit in Äthanol von 0,61 g/L und für die trans-Form eine solche von 0,15 g/L. Für cis- und trans-

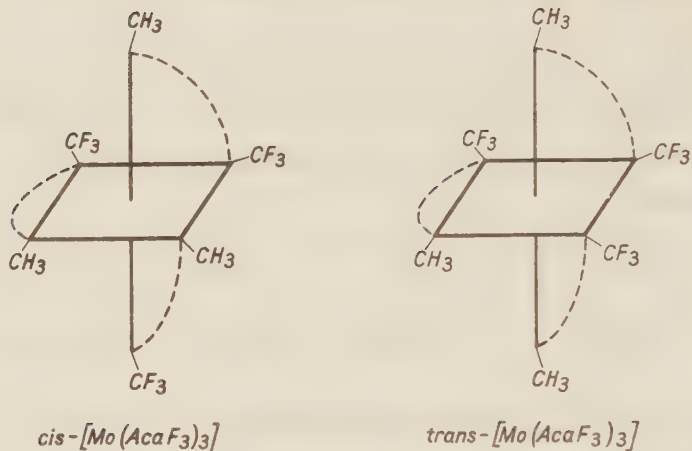


Abb. 2

[Co(AcaF₃)₃] konnten sie eine Löslichkeit in Äthanol von 31,4 bzw. 8,5 g/L ermitteln.

Alle diese Molybdän(III)-tris-diketonverbindungen sind sehr sauerstoffempfindlich. An Luft gebracht, erhitzen sie sich unter Ausstoßen eines dunklen Rauches spontan und hinterlassen dabei einen teerartigen Rückstand. Diese Reaktion setzt besonders dann momentan ein, wenn die Substanzen in feinst gepulverter Form vorliegen, wie sie bei der Aufnahme ihrer Reflexionsspektren zur Anwendung kamen.

Bis auf Molybdän(III)-trisacetylacetonat, das in tiefdunkelroten sechseckigen Plättchen kristallisiert, sind es teils dunkelbraunrote, teils grünlichschwarze pulverförmige Substanzen.

Sie sind in Wasser völlig unlöslich, hingegen lösen sie sich gut in organischen Solvenzien mit tiefroter Farbe wie Methanol, Äthanol, Diäthyläther, Dioxan, Benzol, Chloroform, Tetrahydrofuran und zum Teil in n-Hexan und n-Heptan. Ihre Lösungen sind ebenfalls gegen Spuren von Sauerstoff extrem empfindlich. So verblaßt sofort die rote Farbe einer Lösung von Molybdän(III)-trisbenzoylacetonat in n-Hexan bei dem geringsten Luftzutritt.

B. Darstellung und Eigenschaften der Molybdän(III)-diketonkomplexalze

1. $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$

a) Darstellung

20g $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ werden in einem Schlenkgefäß durch mehrstündiges Auspumpen von Luft befreit, wobei in Abständen Stickstoff eingelassen wird. In einem Zweihalsschlenkgefäß, das mit einem Einleitungsrohr und Rückflußkühler mit Blasen-zähler versehen ist, werden 30g Acetylaceton in 70 cm³ Methanol durch Auskochen (analog wie in Abb. 42) von Luft befreit. Darauf wird diese Mischung zu 330 cm³ Wasser gegeben und das Ganze dem $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ zugefügt. Nach kurzer Zeit hat sich das Salz mit tiefdunkelroter Farbe gelöst. Nach

Zugabe einer konzentrierten wässrigen Lösung von 8g Ammoniumacetat und dreitägigem Stehenlassen wird abfiltriert. Die zurückgebliebene Substanz wird auf der Fritte mit 200 cm³ 10 proz. Methanol gewaschen und im Ölpumpenvacuum getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt : 16g

Umkristallisation: 22g Rohprodukt - von zwei Ansätzen herrührend - werden in eine Extraktionsfritte (Abb. 44) eingefüllt und mit 240 cm³ eines Gemisches - bestehend aus Tetrahydrofuran und n-Hexan im Verhältnis 1:2 kontinuierlich extrahiert. Nachdem ca. 1/3 der auf der Fritte befindlichen Substanz gelöst ist, beginnen im Extrakt bereits die ersten Kriställchen auszufallen. Nach beendeter Extraktion läßt man das Gefäß mit dem Extrakt langsam abkühlen und darauf im Kühlschrank bei etwa 0°C 24 Stunden stehen. Sodann wird filtriert, mit 150 cm³ einer Tetrahydrofuran/n-Hexan-Mischung (s.o.) gewaschen und im Vacuum getrocknet, wobei die Vorlage, mit der das Frittengefäß verbunden ist, in flüssige Luft eintaucht (Abb. 45).

Ausbeute: 19g

Ber.:	Mo	24,4 %	C	45,8 %	H	5,4 %
Gef.:	Mo	24,7 %	C	45,7 %	H	5,6 %

b) Eigenschaften

Tiefdunkelrote sechseckige Plättchen, die in Wasser und n-Hexan unlöslich und in organischen Solvenzien wie Methanol, Benzol, Chloroform, Dioxan mit tiefdunkelroter Farbe

löslich sind.

An Luft gebracht, zersetzt sich die Substanz spontan unter Selbsterwärmung, wobei ein braunmissfarbenes Produkt entsteht, dessen Analyse folgende Werte ergibt:

C 39,3% H 4,7 %

Wird die rote CHCl_3 -Lösung der Luft ausgesetzt, so nimmt sie infolge Oxydation eine grüne Farbe an. Wahrscheinlich entsteht hierbei $\text{MoO}_2(\text{Aca})$, das sich nach MORGAN und CASTELL (54) in Chloroform mit grüner Farbe löst.

2. $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_3]$

a) Darstellung

35g von Luft befreites $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ werden mit 54g Tri-fluoracetylaceton (Fa. Light), 160 cm^3 Methanol und 280 cm^3 Wasser versetzt. Alsdann wird mit einem Magnetrührer ca. 12 Stunden gerührt bis sich alles gelöst hat, wobei eine rotschwarze Lösung mit einem schwarzbraunen Niederschlag resultiert. Man läßt das Ganze noch einige Stunden stehen und fügt nun langsam 24g Ammoniumacetat in 180 cm^3 Wasser mit einem Tropftrichter hinzu und läßt noch 3 Tage stehen. Die ausgefallene Substanz wird abfiltriert, mit 150 cm^3 20 proz. Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt: 28g

Umkristallisation: 62g Rohprodukt (von mehreren Ansätzen herrührend) werden mit 280 cm³ n-Hexan extrahiert. Zunächst löst sich das Molybdänsalz darin mit schwarzroter Farbe. Nach einiger Zeit läßt die Löslichkeit nach. Die Extraktion wird noch so lange weiter fortgesetzt, bis das ablaufende n-Hexan rosafarben geworden ist. Darauf wird das Gefäß mit dem Extrakt, in dem bereits ein Teil der Substanz ausgefallen ist, gegen ein anderes ausgetauscht, das 400 cm³ Diäthyläther enthält.

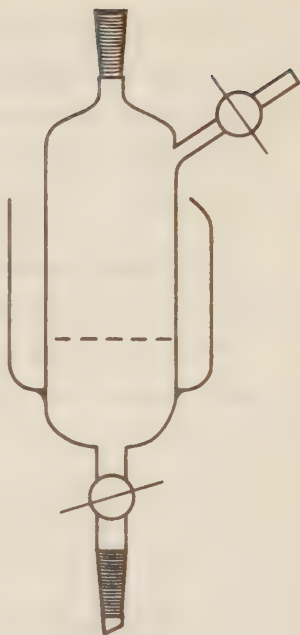


Abb. 3

Bei diesem Wechsel wird ein Schliffkappenhahn (wie er in Abb. 42 zu sehen ist) zu Hilfe genommen, mit dem das Frittengefäß an seinem unteren Schliff dabei verschlossen wird.

Es wird nun mit Äther extrahiert. Dabei zeigt sich, daß die Löslichkeit des Molybdänsalzes in diesem größer ist, als in n-Hexan. Der nach der Extraktion auf der Fritte verbliebene Rückstand wird verworfen.

Der n-Hexan-Extrakt wird bei etwa 40°C im Vacuum bis auf ein Volumen von 70 cm³ eingengt und bei etwa - 20°C im Kühlschrank stehen gelassen. Daran schließt sich dann

die Filtration bei etwa -50°C an. Sie geschieht mit einer speziellen Glasfritte aus Pyrexglas (Abb. 3), deren angeschmolzener Glasmantel, um die gewünschte Temperatur einstellen zu können, eine Methanol/Trockeneis/Mischung aufnimmt. Gewaschen wird mit 30 cm^3 n-Hexan.

Ausbeute: 15g

Ber.:	Mo	17,3 %	C	32,4 %	H	2,2 %
Gef.:	Mo	17,7 %	C	32,2 %	H	2,5 %

ba) Eigenschaften

Schwarzbraunrote, sehr feinkristalline, pulverförmige Substanz, die sowohl in n-Heptan als auch in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Äthanol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan mit dunkelroter Farbe löslich ist. Bereits Spuren von Sauerstoff verhindern jedoch die Löslichkeit in n-Hexan und n-Heptan.

Der Ätherextrakt wird im Vacuum bis fast zur Trockne eingedampft und mit soviel n-Hexan aufgenommen, daß das Endvolumen 120 cm^3 beträgt. Nach der Filtration bei 0°C wird mit 50 cm^3 n-Hexan gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Ausbeute: 25g

Ber.:	Mo	17,3 %	C	32,4%	H	2,2 %
Gef.:	Mo	18,2 %	C	32,5%	H	2,5 %

bb) Eigenschaften

Dunkelbraunrotes, feinkristallines Pulver, das in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran und Methanol mit intensiv tiefroter Farbe löslich ist. In größerer Menge an Luft gebracht erhitzt es sich spontan und es hinterbleibt ein teerartiges Produkt.

3. $[\text{Mo}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_3)_3]$

a) Darstellung

aa) 42g Thenoyltrifluoacetone (Fa. Merck) werden in einem Zweihalschlenkgefäß, das mit einem Einleitungsrohr versehen ist, durch kurzes Evacuieren vom größten Teil der Luft befreit. Darauf werden 300 cm³ Dioxan hinzugefügt und am Rückfluß unter Durchleiten von Stickstoff erhitzt. Anschließend wird die Lösung in ein größeres Gefäß übergeführt, mit 130 cm³ Wasser, 130 cm³ Methanol und 20g (NH₄)₂[MoCl₅OH₂] versetzt.

Durch kräftiges Rühren wird das Molybdänsalz in Lösung gebracht. Sodann erfolgt die tropfenweise Zugabe einer Lösung von 25g Ammoniumacetat in 25 cm³ Methanol und 30 cm³ Wasser mit einem Tropftrichter.

Nachdem drei Tage lang intensiv gerührt (Magnetrührer) worden ist, wird die tiefbraungrüne Lösung im Vacuum bei etwa 35°C Heizbadtemperatur bis zur Trockene eingedampft. Der schmierartige Rückstand wird mit 200 cm³ Methanol aufgenommen. Durch vorsichtiges Hinzufügen unter Rühren von 200 cm³ Wasser wird die Substanz wieder ausgefällt. Eine Verklumpung dabei kann durch mäßiges Schütteln auf der Schüttelmaschine beseitigt werden. Sollte diese jedoch von hartnäckiger Natur sein, so kann man sich mit der Einführung eines Glasstabes in das Gefäß (Abb. 43) helfen, mit dem dann die Substanz zerstoßen werden kann. Die nun in lockerer Form vorliegende Substanz wird abfiltriert, mit 350 cm³ 30 proz. Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt: 30g

Reinigung: Um nicht umgesetztes Thenoyltrifluoraceton herauszulösen, werden 35g Rohprodukt zunächst kurze Zeit mit n-Hexan extrahiert. Nach der Trocknung schließt sich eine kontinuierliche Extraktion mit 400 cm³ Benzol an. Der dabei erhaltene Rückstand wird verworfen, der Benzolextrakt bei 40°C im Vacuum auf 180 cm³ eingeengt. Das so erhaltene Konzentrat wird dann langsam unter Rühren mit 700 cm³ n-Hexan versetzt und einen Tag lang bei -20°C stehengelassen. Die ausgefallene Substanz wird abfiltriert, mit 300 cm³ kaltem n-Hexan gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Molybdänsalz (18g) ist noch nicht analysenrein, wie die

C,H-Bestimmung zeigt:

C 34,2 % H 2,1 %

Deswegen wird es nun mit 300 cm³ n-Hexan erschöpfend extrahiert. Nachdem sich nichts mehr in n-Hexan löst, wird der Rückstand verworfen, die tiefgrünrote Lösung auf -20°C abgekühlt und über Nacht bei dieser Temperatur stehengelassen, wobei eine schwarze Substanz ausfällt. Sie wird bei -20°C abfiltriert und viermal mit insgesamt 60 cm³ n-Hexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 4g

Ber.:	Mo	12,6 %	C	37,9 %	H	1,6 %
Gef.:	Mo	12,9 %	C	37,8 %	H	2,0 %

ba) Eigenschaften

Grünlichschwarze, feinkristalline, pulverförmige Substanz, die sich in n-Hexan, Dioxan, Äthanol, Benzol, Chloroform und Tetrahydrofuran mit rötlichgrüner Farbe löst. Wird eine solche benzolische Lösung der Luft exponiert, so verschwindet der grüne Farbanteil und die Lösung wird tiefrot.

ab) 36g Thenoyltrifluoraceton werden mit 300 cm³ Tetrahydrofuran ausgekocht (s.o.) und mit 300 cm³ Äthanol versetzt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 21g (NH₄)₂[MoCl₅OH₂] in 120 cm³ Wasser hinzugefügt und das Ganze kräftig turbuliert. Die Zugabe von 14g Ammoniumacetat in 25 cm³ Wasser erfolgt nach 24 Stunden. Es wird noch zwei Tage gerührt.

Darauf werden im Vacuum bei etwa 40°C 480 cm^3 Lösungsmittel abgedampft und wieder 100 cm^3 Äthanol hinzugefügt. Letzteres geschieht vor allem, um das mitausgefallene nicht umgesetzte Thenoyltrifluoraceton wieder in Lösung zu bringen. Darauf wird die ausgefallene schwarze Substanz abfiltriert, mit 150 cm^3 Äthanol gewaschen und getrocknet. Darauf wird abermals mit 360 cm^3 25proz. Äthanol gewaschen, indem ein Tropftrichter mit Hahnzwischenstück dem Frittengefäß aufgesetzt wird. Anschließend erfolgt die Trocknung.

Ausbeute an Rohprodukt: 21g

Reinigung: das Rohprodukt wird solange mit 250 cm^3 n-Hexan extrahiert, bis die Löslichkeit darin nachläßt. Der hexanfeuchte Extraktionsrückstand wird anschließend mit 300 cm^3 Diäthyläther extrahiert.

Der n-Hexan-Extrakt wird auf -20°C abgekühlt, filtriert und das zurückgebliebene Komplexsalz mit 40 cm^3 n-Hexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 9g

Ber.:	Mo	12,6 %	C	37,9 %	H	1,6 %
Gef.:	Mo	12,9 %	C	38,1 %	H	1,8 %

bb) Eigenschaften

Grünlichschwarze, feinkristalline, pulverförmige Substanz. (Löslichkeitseigenschaften siehe unter ab).

Der erhaltene Ätherextrakt (s.o.) - der Rückstand wird verworfen - wird auf 130 cm³ eingeeengt, mit 200 cm³ n-Hexan versetzt, in der Kälte bei 0°C stehengelassen, die ausgefallene Substanz abfiltriert, die dann mit 120 cm³ eines Äther/n-Hexan-Gemisches (40% Äther) gewaschen wird.

Ausbeute: 6g

Ber.:	Mo	12,6 %	C	37,9 %	H	1,6 %
Gef.:	Mo	14,0 %	C	37,4 %	H	2,0 %

bc) Eigenschaften

Schwärzlichgrüne, feinkristalline Substanz von pulveriger Beschaffenheit, die sich in Äther, Dioxan, Benzol und Chloroform mit rötlichgrüner Farbe löst. Wird sie in etwas größerer Menge der Luft ausgesetzt, so tritt auch hier eine Zersetzung unter Selbsterhitzung ein.

4. [Mo(C₁₀H₉O₂)₃]

a) Darstellung

aa) 40g Benzoylaceton (Fa. Schuchardt, Reinheitsgrad: für Chromatographie) werden mit 27g (NH₄)₂[MoCl₅OH₂] zusammen in einem Gemisch, bestehend aus 400 cm³ Dioxan, 130 cm³

Methanol und 130 cm^3 Wasser unter Rühren gelöst. Nach 48 Stunden erfolgt tropfenweise Zugabe von 75 cm^3 einer 32proz. wässrigen Ammoniumacetatlösung. Darauf wird bei etwa 35°C im Vacuum bis zur Trockne eingedampft, der schmierenartige Rückstand mit 400 cm^3 Methanol versetzt, längere Zeit gerührt, darauf durch Zugabe von 350 cm^3 Wasser die Substanz wieder ausgefällt, abfiltriert und mit 300 cm^3 33proz. Methanol gewaschen.

Ausbeute an Rohprodukt: 24g

Reinigung: Das Rohprodukt wird zunächst kurz mit n-Hexan, um überschüssiges Benzoylaceton herauszulösen, dann mit Benzol vollständig extrahiert, und zwar geschieht dies auf diskontinuierliche Weise (vgl. Abb. 44). Der Benzolextrakt (der geringe Rückstand wird verworfen) wird auf ein Volumen von 90 cm^3 im Vacuum bei etwa 60°C eingeengt und mit 360 cm^3 n-Hexan zwecks Wiederausfällung versetzt. Nachdem das Ganze einen Tag lang im Kühlschrank bei ca. -20°C gestanden hat, wird die ausgefallene Substanz abfiltriert, mit 200 cm^3 kaltem n-Hexan gewaschen und getrocknet. Im Anschluß daran wird die Substanz nochmals mit 150 cm^3 n-Hexan gewaschen.
Ausbeute: 15g

Die so erhaltene Substanz besitzt noch nicht den erforderlichen Reinheitsgrad, die die H,C-Bestimmung zeigt:

C 56,4 % H 4,6 %

Daher wird erschöpfend mit 280 cm^3 n-Hexan extrahiert, der Extrakt gekühlt, filtriert und die auf der Fritte ver-

bliebene Substanz mit 30 cm³ n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 2g

Ber.: Mo 16,6 % C 62,2 % H 4,7 %

Gef.: Mo 16,8 % C 61,8 % H 5,0 %

ba) Eigenschaften

Schwarzbraunrote, feinkristalline Substanz, die sich in n-Hexan mittelmäßig und in anderen organischen Solvenzen wie Benzol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diäthyläther, Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol sehr gut mit tiefroter Farbe löst. An Luft gebracht, zersetzt sie sich sofort unter Selbsterwärmung, wobei ein schmieriger Rückstand resultiert. Die rote n-Hexan-Lösung verblaßt sofort, wenn das sie enthaltende Schlenkgefäß nur für einen kurzen Moment geöffnet wird.

ab) 35g Benzoylacetone werden in 300 cm³ Äthanol gelöst, 400 cm³ Tetrahydrofuran, 120 cm³ Wasser und 24g (NH₄)₂ [MoCl₅OH₂] hinzugefügt. Nachdem eine homogene Lösung von tiefdunkelroter Farbe entstanden ist, erfolgt die Zugabe von 40 cm³ einer 40prozentigen Ammoniumacetatlösung. Das Gemisch wird zwei Tage gerührt. Darauf werden 430 cm³ Lösungsmittel im Vacuum bei 40°C entfernt, wieder 500 cm³ Tetrahydrofuran hinzugefügt und nochmals einige Zeit gerührt. Dabei fällt etwas Ammoniumchlorid aus, das durch Filtration beseitigt wird. Das Filtrat wird nun langsam im Vacuum bei etwa 40°C

bis auf ein Volumen von 250 cm^3 eingeengt, wobei eine dunkelrote Substanz neben etwas Benzoylaceton ausfällt. Letzteres wird durch Zugabe von 100 cm^3 Äthanol zum großen Teil wieder in Lösung gebracht.

Die dunkelrote Substanz wird abfiltriert, mit 80 cm^3 Äthanol, darauf mit 350 cm^3 25 proz. Äthanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt : 15g

Reinigung: Das Rohprodukt wird zunächst kurze Zeit mit n-Hexan extrahiert, darauf erschöpfend mit 200 cm^3 Diäthyläther, in dem es sich sehr gut löst. Der verbliebene Rückstand wird verworfen, der Diäthylätherextrakt auf 130 cm^3 im Vacuum eingeengt und mit 130 cm^3 n-Hexan versetzt.

Ausbeute: 11g

Ber.:	Mo	16,6 %	O	62,2 %	H	4,7 %
Gef.:	Mo	16,9 %	C	61,7 %	H	4,8 %

bb) Eigenschaften

Dunkelbraunrote, feinkristalline, pulverförmige Substanz, die die unter ba) beschriebenen Lösungseigenschaften aufweist.

10. Molybdän(III)-verbindungen mit α, α' -
Dipyridyl und o-Phenanthrolin

a) Allgemeines

α, α' -Dipyridyl und o-Phenanthrolin bilden mit Metallionen Komplexe, die pro Zentralatom ein, zwei oder drei dieser Liganden enthalten können (57). KOMOROVSKY und POLUEKTOV (58) fanden, daß eine reduzierte Molybdänsalzlösung mit α, α' -Dipyridyl eine tiefrote Färbung liefert. Sie führten diese Methode als mikrochemischen Nachweis für Molybdän ein, konnten aber keine definierte Verbindung isolieren. STEELE (8) war der erste, der vom dreiwertigen Molybdän Verbindungen sowohl mit α, α' -Dipyridyl als auch mit o-Phenanthrolin vom Typ $[\text{Mo}(\text{Lig})_3]\text{X}_3$ darstellen konnte. Er erhielt diese durch Eindampfen einer wässrigen, alkoholischen Lösung, die $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]$, den Liganden und etwas Salzsäure enthält.

Da nun die Reflexionsspektren und die Temperatur der magnetischen Suszeptibilität dieser Molybdän(III)-verbindungen gemessen werden sollten, wurde ihre Synthese versucht.

Die Darstellungsangaben von STEELE sind sehr knapp gehalten, wobei er auch keine ausführlichen Konzentrationsangaben macht.

Eigene Versuche wurden mit $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ als Ausgangsmolybdänsalz und einer salzsauren α, α' -Dipyridyllösung unternommen.

Daß auch bei STEELE ein Überschuß an Salzsäure zur Anwendung kam, muß aus seinen Angaben gefolgert werden, da bei ihm auf 0,5g α, α' -Dipyridyl mehrere Kubikzentimeter Salzsäure kommen,

Es konnte durch bloßes Stehenlassen der Lösung von $K_3[MoCl_6]$ und α, α' -Dipyridyl im salzsauren Medium eine Substanz erhalten werden. Durch Einengen des Filtrates bei ca. $50^\circ C$ im Vacuum konnte eine weitere Verbindung isoliert werden. Letzteres entspricht den Bedingungen, unter denen STEELE arbeitete, indem er die erhaltene tiefrote Lösung bei $60^\circ C$ im Vacuum eindampfte. Die oben erhaltenen beiden Substanzen erwiesen sich als identisch. Weitere Ansätze führten ebenfalls zu dieser Verbindung, die jedoch nicht die von STEELE isolierte Trisverbindung war.

Aufgrund der erhaltenen Analysenresultate wird für sie die Formel $[MoCl_4Dipy]$ ($Dipy \cdot H$) vorgeschlagen. Auch sind die Reflexionsspektren der beiden erwähnten Fraktionen völlig gleich. Die Formulierung der gefundenen Substanz als $[MoCl_4Dipy]$ ($Dipy \cdot H$) findet auch in der Existenz einer analogen Verbindung (29) - und zwar $[Mo(SCN)_4Py_2]$ ($Py \cdot H$) $\cdot 2H_2O$ ($Py = \text{Pyridin}$) - eine weitere Stütze.

Wie der Literatur zu entnehmen ist, führen andererseits Versuche mit dreiwertigen Metallionen und α, α' -Dipyridyl in wässriger Phase nicht zu den Trisverbindungen. So muß zum Beispiel zur Darstellung der Eisen(III)- und Chrom(III)-trisverbindung jeweils von der entsprechenden Verbindung des zweiwertigen Metalles ausgegangen werden. Diese ist sehr leicht in wässriger Lösung erhältlich und geht bei der Oxydation quantitativ

in die Trisverbindung mit dreiwertigem Zentralatom über, die dann präparativ isoliert werden kann (59,60).

Versuche, mit o-Phenanthrolin die von STEELE isolierte Trisverbindung zu bekommen, zeitigten ein gleiches negatives Resultat. Hier brachten mehrere Ansätze mit $K_3[MoCl_6]$ und salzsaure o-Phenanthrolinlösung keine reproduzierbaren Ergebnisse. Mit $(NH_4)_2[MoCl_5OH_2]$ als Ausgangsmaterial und einer äthanolischen Lösung von o-Phenanthrolin wurde nach dem Einengen der Lösung ein tiefdunkelrotes Produkt isoliert, dessen analytischen Befunde auf eine Zusammensetzung $[MoCl_4Phen](Phen \cdot H)$ hindeuten. Hier muß in größerer Verdünnung gearbeitet werden, da sonst bei Zugabe der $K_3[MoCl_6]$ -Lösung zu der salzsauren o-Phenanthrolinlösung sofort ein voluminöser hellorangeroter Niederschlag ausfällt (dessen C,H-Werte siehe Tabelle).

Alle diese Umsetzungen mit den beiden Liganden wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, wobei auch die Lösungsmittel von Luft befreit worden waren.

In diesem Zusammenhang muß noch auf eine Tatsache hingewiesen werden, daß die von STEELE berechneten Analysenwerte in einigen Fällen von den tatsächlichen theoretischen Werten etwas abweichen. Die nachstehende Gegenüberstellung zeigt dies:

$[MoPhen_3]Cl_3$

STEELE :	Mo	12,4 %	Cl	13,6 %
Ber.:	Mo	12,9 %	Cl	14,3 %

$[MoPhen_3]Br_3$

STEELE:	Mo	10,5 %	Br	26,3 %
Ber.:	Mo	10,9 %	Br	27,3 %



STEELE:	Mo 9,1 %	J 36,1 %
Ber.:	Mo 9,4 %	J 37,4 %

b) Darstellung

ba) 25g $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ werden in einem Schlenkgefäß durch Auspumpen von Luft befreit, ebenso 29g α, α' -Dipyridyl. Letzteres wird mit 140 cm³ Wasser und 18 cm³ Salzsäure (32proz.) versetzt und die entstandene Lösung filtriert. Das $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ wird in 350 cm³ Wasser gelöst und sofort in die α, α' -Dipyridyllösung hineinfltriert. Die Lösung nimmt einen tiefdunkelroten Farbton an und nach einem Tag sind dunkelrote Kristalle ausgefallen. Sie werden abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

Gef.: C 43,4 % H 3,5 % N 10,3 % Cl 25,5 % Mo 17,5 %

Ber. f. $[\text{MoCl}_4\text{Dipy}](\text{Dipy} \cdot \text{H})$:

C 43,5 % H 3,1 % N 10,2 % Cl 25,7 % Mo 17,4 %

Das Filtrat wird dann im Vacuum bei ca. 50°C eingeengt, wobei eine weitere dunkelrote Substanz erhalten wird.

Gef.: C 43,1 % H 3,4 % N 10,2 % Cl 25,6 % Mo 17,3 %

ca) Eigenschaften

Dunkelrote, kristalline Substanzen, die in Wasser, Chloroform und Tetrahydrofuran unlöslich sind. Mit Dimethylformamid ergeben sie eine dunkelrotviolette Lösung. Sauerstoff gegenüber sind sie völlig unempfindlich.

bb) 7,5g o-Phenanthrolin werden mit 130 cm³ Äthanol gelöst und unter Stickstoff ausgekocht. 8g (NH₄)₂[MoCl₅OH₂] werden in einem Gemisch - bestehend aus 350 cm³ Wasser, 120 cm³ Äthanol und 3 cm³ Salzsäure (40proz.) - gelöst und die obige o-Phenanthrolinlösung hinzugefügt. Die tiefdunkelrote Lösung wird darauf bei ca. 60°C im Vacuum auf ein Volumen von 290 cm³ eingengt, abgekühlt und die ausgefallenen Kriställchen abfiltriert.

Gef.: C 48,9 % H 2,9 % N 9,4 % Cl 24,1 % Mo 15,5 %

Ber.f. [MoPhenCl₄](Phen·H)

C 48,1 % H 2,9 % N 9,4 % Cl 23,7 % Mo 16,0 %

cb) Eigenschaften

Dunkelrotbraune, feinkristalline Substanz, die in Wasser, Benzol, Chloroform und Tetrahydrofuran unlöslich ist. Dagegen löst sie sich gut mit tiefrotvioletter Farbe in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd. Letztere Lösung zersetzt sich jedoch vergleichsweise schnell unter Entfärbung und stinkt nach Zersetzungsprodukten des (CH₃)₂SO. Dies findet in der leichten Reduzierbarkeit des DMSO seine Erklärung (61). Einen Überblick über die verschiedenen Ansätze von α,α'-Dipyridyl und o-Phenanthrolin mit Molybdän(III)-salzen und deren analytischen Ergebnisse geben die beiden nachfolgenden Tabellen.

Mo(III)-Dipy-Verbindungen						
Ansatz	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	Mo (%)	Darstellungsart
I	43,8	3,4	10,2	25,0		$K_3[MoCl_6] + \alpha, \alpha' \text{Dipyridyl} + HCl$ in wässriger Phase. Stehenlassen bei Zimmertemperatur
1.Pr.	43,0	3,2	10,3			s. Ansatz I
II						
2.Pr.	42,8	3,0	9,9			Filtrat auf 60°C erwärmt und im Vacuum eingeeengt
1.Pr.	43,4	3,5	10,3	25,5	17,5	s. Ansatz I (s. Seite 43)
III						
2.Pr.	43,1	3,4	10,2	25,6	17,3	Filtrat bei 50°C im Vacuum eingee.
	43,5	3,1	10,2	25,7	17,4	Berechnet für: $[MoCl_4Dipy](Dipy \cdot H)$
	53,7	3,6	12,5	15,8	14,3	Berechnet für: $[Mo(Dipy)_3]Cl_3$

Mo(III) - Phen-Verbindungen							
Ansatz	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	Mo (%)	Darstellungsart	
I	1. Pr.	43,6	3,9	8,5	25,7	$K_3[MoCl_6] + Phen + HCl$ in wässr. Phase sofort hellrot. Niederschl. Abfiltr.	
	2. Pr.	48,4	3,6	9,4	23,5	Filtrat bei 50°C i. Vac. eingeengt	
II		45,0	3,2	9,1	22,6	$K_3[MoCl_6] + Phen$ in wässrig-alkoholischer Phase (mit HCl angesäuert) und bei 50°C im Vacuum eingeengt	
III		48,9	2,9	9,4	24,1	$(NH_4)_2[MoCl_5OH_2] + Phen$ in wässrig-alkoholischer Phase und Einengen der Lösung bei 60°C. (s. Seite 44)	
		48,1	2,9	9,4	23,7	Berechnet für: $[MoCl_4Phen](Phen.H)$	
		58,2	3,3	11,3	14,3	Berechnet für: $[MoPhen_3]Cl_3$	

B. Erfolgreiche Versuche

1. Versuch zur Darstellung von $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{THF}$

Nach der Methode, nach der KURRAS (62) das Tetrahydrofuranat des dreiwertigen Vanadiums, $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, HERWIG und ZEISS (63) das des dreiwertigen Chroms, $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ und GÖTZ (64) das des dreiwertigen Titans, $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ herstellten, wurde versucht eine analoge Verbindung vom dreiwertigen Molybdän zu synthetisieren.

Zunächst wurde MoCl_3 (Pa. Bios, New York) zur Reinigung nach KLEMM (65) mit rauchender Salzsäure mehrmals längere Zeit ausgekocht, scharf getrocknet und unter Stickstoff abgefüllt. Von diesem so gereinigten MoCl_3 wurden ca. 10g in ein Frittenextraktionsgefäß (Abb. 44) eingegeben und etwas Zinkstaub hinzugesetzt. Da das MoCl_3 sehr feinpulverig war, mußte eine G-4-Fritte verwandt werden. Dies wiederum bedingte, daß bei der anschließenden Extraktion mit 250 cm³ ketylgereinigtem Tetrahydrofuran auf diskontinuierliche Weise gearbeitet werden mußte (s.exper. Anhang). Es konnte jedoch selbst nach stundenlanger Extraktion keine Verfärbung des farblosen Extraktes beobachtet werden, das ja ein sicheres Indiz für das Entstehen des gesuchten Adduktes gewesen wäre.

Eine gleiche Extraktion wurde mit Magnesiumspänen als anreduzierendes Agens versucht. Sie zeitigte dasselbe negative Resultat.

2. Versuche zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_3)_3]$ nach der NH_3 -Methode

CHAKRAVARTI (66) benutzte diese Methode erstmalig für die Darstellung von $\text{Ti}(\text{Aca})_3$, wobei er Ammoniakgas durch eine benzolische Aufschlammung von TiCl_3 leitete, die außerdem noch Acetylaceton gelöst enthielt.

Ein ähnliches Verfahren wurde zur versuchten Darstellung von $[\text{Mo}(\text{TTA})_3]$ angewandt.

In ein Zweihalsschlenkgefäß, das mit einem Einleitungsrohr versehen war, wurden 300 cm^3 ketyliertes Tetrahydrofuran, 4g staubtrockenes MoCl_3 und 15g Thenyltrifluoraceton eingegeben. In ein zweites, größeres Schlenkgefäß wurde mit Hilfe einer Methanol/Trockeneismischung Ammoniak einkondensiert und einige Stücke Natrium zur Entfernung von Feuchtigkeit und Sauerstoff hinzugefügt. Beide Gefäße wurden miteinander verbunden. Das Verbindungsstück wurde securiert und durch die THF-Lösung wurde stundenlang unter kräftigem Rühren ein NH_3 -Strom hindurchgeleitet.

Es konnte kein Umsatz des MoCl_3 mit dem TTA, bewirkt durch das Ammoniak, festgestellt werden. Dieser wäre sofort an der auftretenden Lösungsfarbe der entstehenden Verbindung in dem THF erkennbar gewesen.

3. Versuch zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{HO}_2\text{F}_6)_3]$

Um eine eventuelle Verschiebung der Hauptmaxima in den Absorptionsspektren der $[\text{Mo}(\text{diket})_3]$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom Fluorgehalt der Liganden - wie sie von CALVIN und

MARTELL (67) bei analogen Verbindungen des Kupfers dargestellt wurde - aufzufinden, wurde versucht, auch eine Verbindung mit Hexafluoracetylaceton darzustellen.

92g Hexafluoracetylaceton wurden in einem Schlenkgefäß durch kurzes Auskochen von Luft befreit und in ein zweites übergeführt, das bereits 38g $K_2[MoCl_6]$, 250 cm³ Methanol und 300 cm³ Wasser enthielt. Es wurde mehrere Tage kräftig gerührt, wobei eine tiefschwarzrote Lösung entstand. Darauf wurden 34g Ammoniumacetat in 75 cm³ Wasser langsam tropfenweise hinzugefügt. Es wurde noch einige Zeit gerührt und anschließend im Vacuum bei ca. 35°C auf ein Volumen von 100 cm³ eingeeengt, wobei ein schwarzer Brei resultierte. Dieser wurde filtriert und die dabei erhaltene Substanz erwies sich als in Wasser mit brauner Farbe löslich, dagegen in Benzol völlig unlöslich. Diese Lösungseigenschaften bezeugen, daß das entstandene Produkt nicht eine Verbindung vom Typ $[Mo(diket)_3]$ ist, denn erfahrungsgemäß sind hier die Lösungseigenschaften anders geartet. So ist z.B. $[Cu(AcAcF_6)_2]$ in Wasser völlig unlöslich (67).

4. Versuch zur Darstellung von $[Mo(C_{15}H_{11}O_2)_3]$

Mit Dibenzoylmethan, das in organischen Lösungsmitteln weit weniger löslich ist als die vorgenannten Diketone, wurden ebenfalls Versuche unternommen, eine analoge Komplexbindung zu gewinnen.

Es wurde auch hier in einem ternären Gemisch (sowohl in Dioxan/Methanol/Wasser als auch in Tetrahydrofuran/Äthanol/Wasser) gearbeitet. Das jeweils erhaltene schwarze Rohprodukt

enthielt große Mengen an nicht umgesetzten Dibenzoylmethan. Durch Extraktion mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelang es jedoch nicht, die analysenreine Trisverbindung zu isolieren.

C. Analytischer Teil

1. C,H-Bestimmung

Sie erfolgte durch Halbmikroverbrennung, wobei die luftempfindlichen Substanzen mit Hilfe einer Abfüllspinne (68) in Glasampullen abgeschmolzen wurden. Die Substanzeinwaage betrug dabei 20-40mg. Die Analysen wurden vom analytischen Laboratorium der Farbwerke Höchst AG. ausgeführt.

2. Mo-Bestimmung

Bei den Substanzen, die in Wasser löslich sind und deren Liganden sich bei der quantitativen Oxydation des Molybdänzentrationen nicht störend bemerkbar machen, geschah die Bestimmung auf titrimetrischem Wege mit Ce(IV)-sulfatlösung. Dabei fand die von ARRINGTON und RICE (69) gegebene Vorschrift mit Ferroin als Indikator Verwendung, und zwar bei $K_2[MoCl_6]$ und $(NH_4)_2[MoCl_5OH_2]$.

Für die Molybdänbestimmung in den restlichen Verbindungen wurde nun ebenfalls eine titrimetrische Methode in der von

LASSNER und SCHARF (70,71) angegebene Form auf ihre Verwendbarkeit hin überprüft. Diese basiert auf der Reduktion von sechswertigen (als Molybdatlösung) zu fünfwertigem Molybdän, das dann als Mo(V)-ÄDTA-Komplex mit Kupferlösung und PAN - Indikator titriert wird. Eigene Versuche ergaben jedoch, daß dieses Verfahren wegen der stark gelben Eigenfarbe des Mo(V)-chelates keine gut reproduzierbaren Werte liefert. LASSNER und SCHARF (72) haben späterhin diese Methode abgeändert. Wegen der umständlichen Handhabung dieser modifizierten Methode wurde auf ihre Anwendung verzichtet und die verlässliche gravimetrische Bestimmung mit Oxin durchgeführt, wie sie von BALANESCU (73,74) entwickelt und von weiteren Autoren (75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85) vervollkommen wurde.

Um das in der zu analysierenden Substanz befindliche Molybdän in MoO_3 überzuführen, genügt bei $(\text{NH}_4)_2[\text{MoBr}_5\text{OH}_2]$, $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein mehrmaliges Abbrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Bei den Diketonverbindungen wurde folgendes Verfahren angewandt, das die Zerstörung der organischen Substanz mit einschließt:

Die Glasampulle, in der die Substanz eingeschmolzen ist, wird vorsichtig geöffnet (anritzen, dann mit heißem Glasstab aufsprengen), die Substanz mit einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch in ein Becherglas gespült, die Lösung mit 65proz. Salpetersäure versetzt und zur Trockne abgedampft. Anschließend wird mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure und

wasserfreier Salpetersäure abgeraucht. Der erhaltene Rückstand wird mit wenig Salpetersäure befeuchtet, um das gebildete Molybdänblau zu zerstören, mit konzentrierter Ammoniaklösung aufgenommen und das Molybdän nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Oxinverbindung gefällt.

Bei den Molybdän(III)-verbindungen mit α, α' -Dipyridyl und o, o' -Phenanthrolin führt das oben beschriebene Verfahren nicht zur vollständigen Mineralisierung des Komplexes, das seine Ursache in der vergleichsweise großen Beständigkeit der Liganden findet. So fand HIEBER (86), daß o -Phenanthrolin eine bemerkenswerte Resistenz konzentrierter Salpetersäure gegenüber besitzt. Ein weiterer Hinweis auf die Widerstandsfähigkeit dieser Substanzen gegenüber einer Mineralisierung in Lösung ist die Beobachtung von LEVELT und WIBAUT (87), daß γ, γ' -Dipyridyl von einem $\text{HNO}_3/\text{KClO}_3$ -Gemisch nicht angegriffen wird.

Zweifelsohne würde ein Aufschluß - entweder mit $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ oder mit $\text{KNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ - sehr schnell die gewünschte Zerstörung des organischen Liganden herbeiführen. Jedoch die auf diese Weise zugeführten großen Neutralsalzmengen würden sich auf die Genauigkeit der anschließenden Mo-Bestimmung mit Oxin sehr nachteilig auswirken. Daß größere Neutralsalzkonzentrationen einen solchen Einfluß auszuüben vermögen, wurde von GEILMANN und WEIBKE (76) festgestellt.

Es wurde zunächst versucht, durch mehrfaches Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und 70proz. Perchlorsäure die Zerstörung des organischen Anteiles zu erzwingen,

das jedoch fehl schlug.

Schließlich gelang es die Mineralisierung der Komplexe auf folgende Weise herbeizuführen:

Die ca. 200mg umfaßende Einwaage des Komplexsalzes wird aus Gründen der besseren Benetzbarkeit mit Methanol in ein Becherglas gespült, mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme oxydiert und bis fast zur Trockne eingedampft. Es wird nun mehrmals mit rauchender Schwefelsäure (p.a., Gehalt an freiem SO_3 : 25%) und wasserfreier Salpetersäure abgeraucht. Darauf erfolgt eine Zugabe von Schwefelsäure mit ca. 5-10g Ammoniumsulfat und es wird bei einer Sandbadtemperatur von ca. 380°C bis zur Trockene abgeraucht. Im Bedarfsfall kann dies wiederholt werden.

Die Zugabe an Ammoniumsulfat hat den Zweck die Abrauchtemperatur der Schwefelsäure steigern zu können. Die Neutralsalzkonzentration wird dadurch nicht erhöht, da es nach dem Abdampfen der Schwefelsäure wegsublimiert.

Blindversuche mit α, α' -Dipyridyl zeigten, daß es nur mit diesem kombinierten Verfahren möglich ist, eine Vernichtung der organischen Substanz auf nassem Wege zu erreichen. Ein blosses Abrauchen mit wasserfreier Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure führt dagegen nicht zum Ziel.

Darauf wird der verbliebene Rückstand mit wenig $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ aufgenommen und bis zur schwachen Feuchte abgeraucht. Darauf Zugabe von einigen Tropfen 65proz. HNO_3 , um gebildetes Molybdänblau zu zerstören, und anschließend Aufnahme mit Wasser und konzentrierter Ammoniaklösung. Nachdem das überschüssige Ammoniak verkocht worden ist, wird mit Essigsäure angesäuert und mit Oxin gefällt.

3. N- und Cl-Bestimmung

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach der Methode von DUMAS. Die Chlorbestimmung geschah durch Aufschluß der Substanz mit einer Knallgasverbrennung und nachfolgende potentiometrische Titration. Die Analysen wurden vom analytischen Laboratorium der Farbwerke Höchst A.G. ausgeführt.

4. Cr-Bestimmung

Die Einwaage wird in Wasser gelöst, mit wenig konz. Schwefelsäure (auf 200 cm³ Lösung kommen ca. 7 Tropfen H₂SO₄) angesäuert, mit einer Spatelspitze Kaliumperoxydisulfat versetzt und 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen werden 7 cm³ Phosphorsäure (d=1,7), 3 Tropfen einer schwefelsauren Diphenylaminlösung zugesetzt und mit Eisen(II)-salzlösung titriert. Dabei wird die Lösung zunächst blau, darauf tiefviolett und schlägt am Umschlagspunkt nach grün um.

5. NH₄⁺ - Bestimmung

Sie geschah nach der Methode von KJELDAHL.

III. Spektralphotometrische Messungen

A. Reflexionsmessungen

1. Meßwerte

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Zeiss-Spektral-

photometer PMQ II mit Remissionsansatz RA 2 gemessen. Für die Aufnahme des nahen Ultrarot (700-1400 m/ μ) wurde ein Empfänger verwandt, der von der Firma Zeiss eigens für diesen Bereich entwickelt wurde.

Nach der zuerst von SCHUSTER (88) und später von KUBELKA und MUNK (89) für diffuse Reflexionserscheinungen in lichtstreuenden Schichten abgeleiteten Beziehung wurden aus den am Meßgerät abgelesenen Remissionsgraden R (in Proz.) die Werte für f (R) berechnet.

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \text{prop. } K = \frac{k}{S}$$

Dabei ist

$$R = \frac{\bar{\Phi}_{\text{refl. x}}}{\bar{\Phi}_{\text{refl. Standard}}}$$

das auf einen nicht absorbierenden Standard bezogene relative, spektrale diffuse Reflexionsvermögen, K der durch $\phi = \phi \cdot e^{-ks}$ definierte Koeffizient und S der von der Wellenlänge unabhängige Streukoeffizient des untersuchten Stoffes x (vgl. KORTÜM und SCHREYER (90)).

2. Bereitung der Meßproben

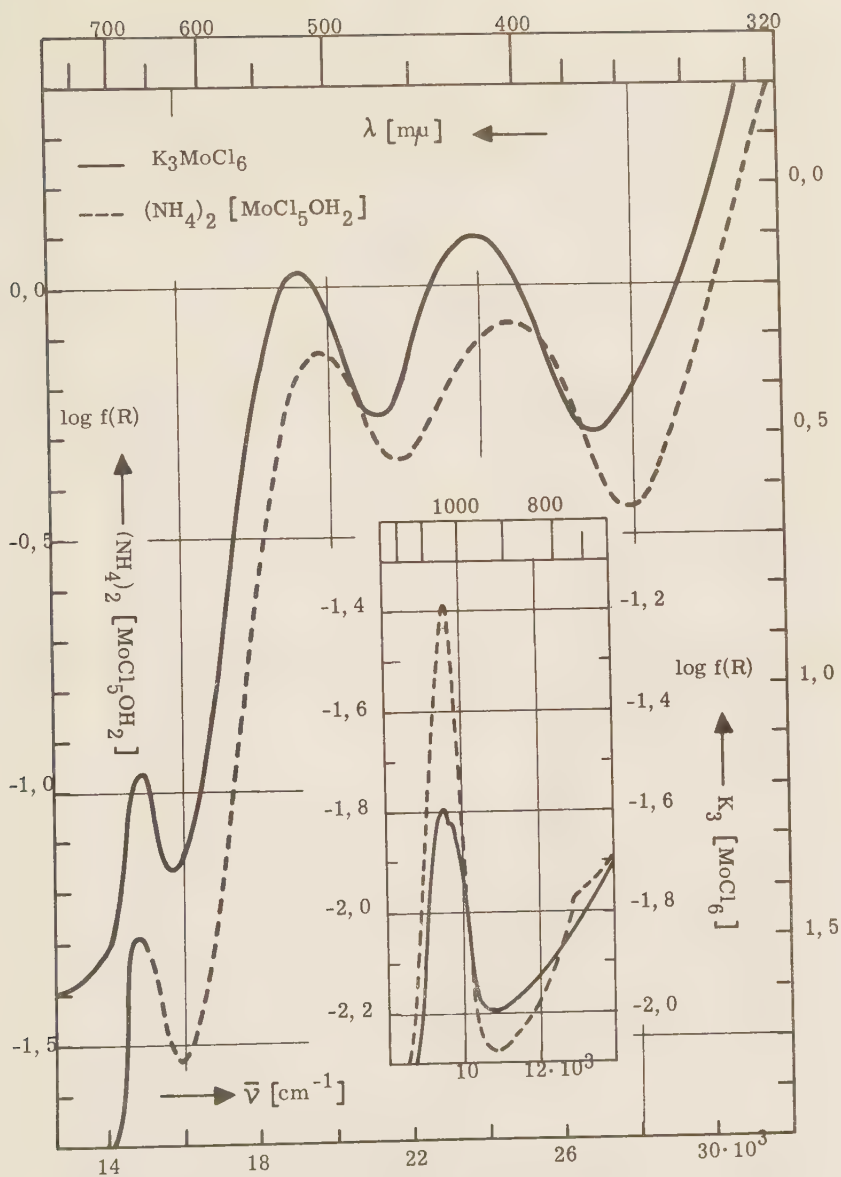
Die Remissionsschalen (Fa. Zeiss) wurden mit den im Achatmörser fein zerriebenen Substanzen gefüllt und die Oberfläche mit einem mattierten Glasstöpsel geglättet.

Die luftempfindlichen Substanzen wurden in einer mit Stickstoff (Reinheitsgrad: spezial (maximal 5 ppm Sauerstoff)) ge-

spülten Glove-Box (siehe Diss. GÖTZ (64)) zerrieben. Bei den Mo-diketonverbindungen war letzteres teilweise sehr schwierig, da diese Substanzen die unangenehme Eigenschaft besitzen, sich beim Zerreiben elektrostatisch aufzuladen. Nach dem Einbringen der Substanzen in die Remissionsschale wurde auf deren Rand etwas Schliffett aufgetragen und mit einer 1 mm starken Quarzglasplatte abgedeckt. Die Standardsubstanz -BaSO_4 oder MgO - befand sich in einer zweiten Remissionsschale und wurde ebenfalls mit einer gleichen Glasplatte abgedeckt.

Im nahen Ultrarot (700 - 1400 m/ μ) wurden die Substanzen unverdünnt gemessen. Dagegen wurden sie im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums wegen ihrer hohen Farbintensitäten mit BaSO_4 verdünnt. Zu diesem Zweck mußte das BaSO_4 für die sauerstoffempfindlichen Verbindungen vorher von der anhaftenden Luft bzw. Sauerstoff befreit werden. Dies geschah durch 24-stündiges Ausheizen bei 100°C im Ölpumpenvacuum, wobei in Abständen Stickstoff eingelassen wurde. Es wurde dafür die gleiche Apparatur verwandt, wie sie beim Trocknen von $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zur Anwendung kam.

Die Abbildungen 4 - 20 geben die Meßergebnisse wieder.



Reflexionsspektrum (unverd., Stand.: $BaSO_4$)

Abb. 4

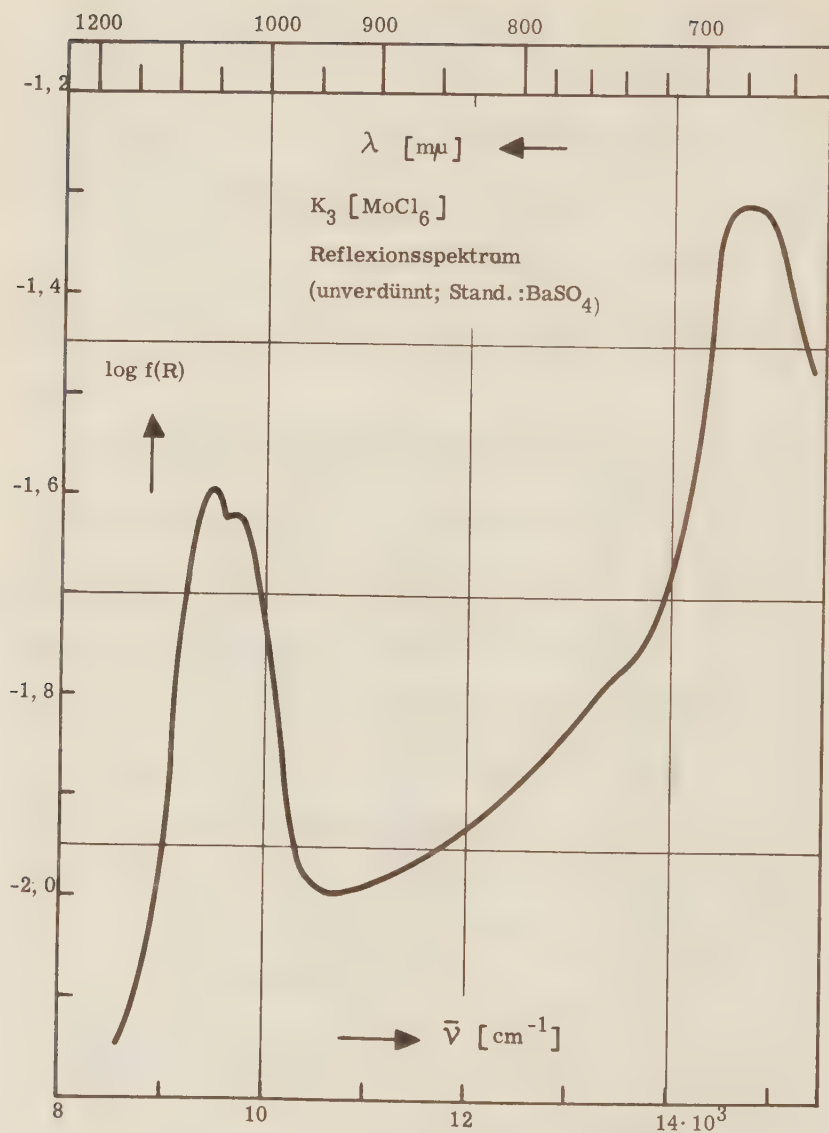
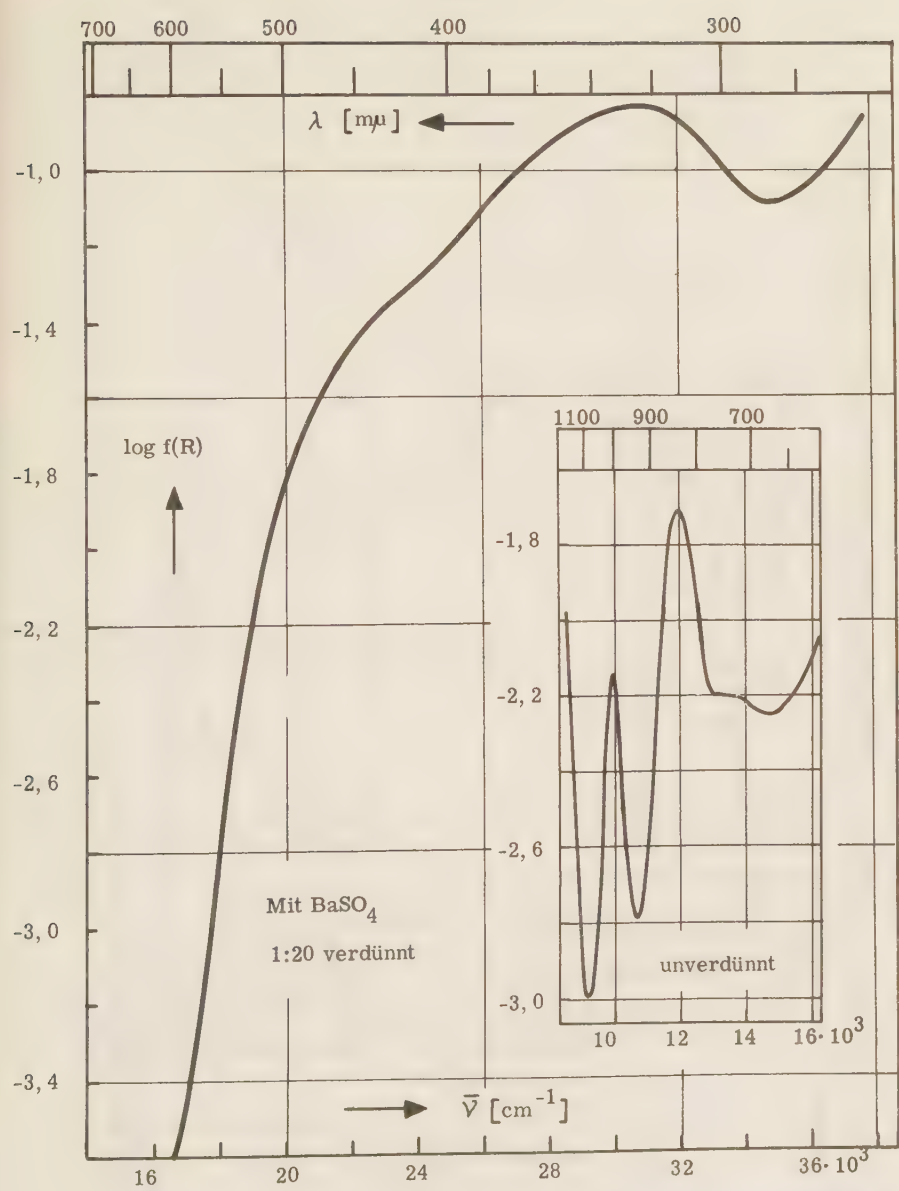


Abb. 5



Reflexionsspektrum von K₃[Mo(SCN)₆] · 4H₂O
 (Stand.: BaSO₄)

Abb. 6

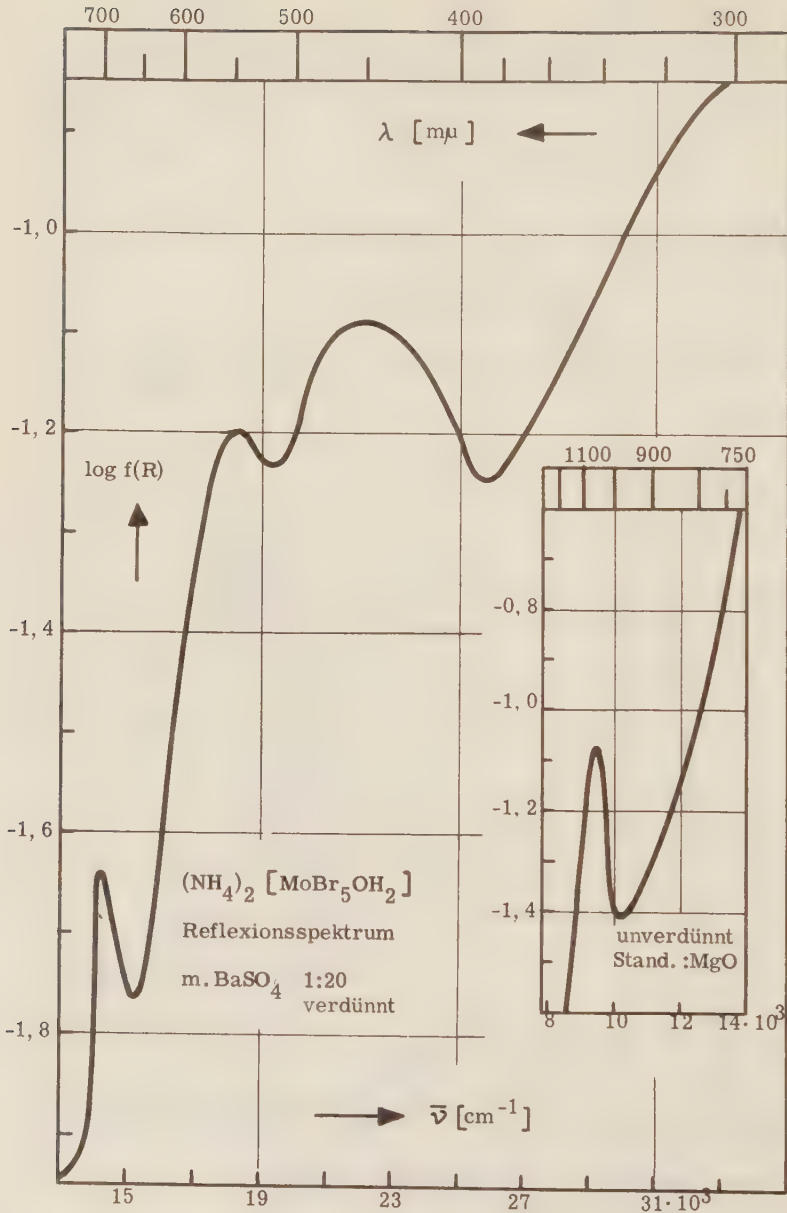


Abb. 7

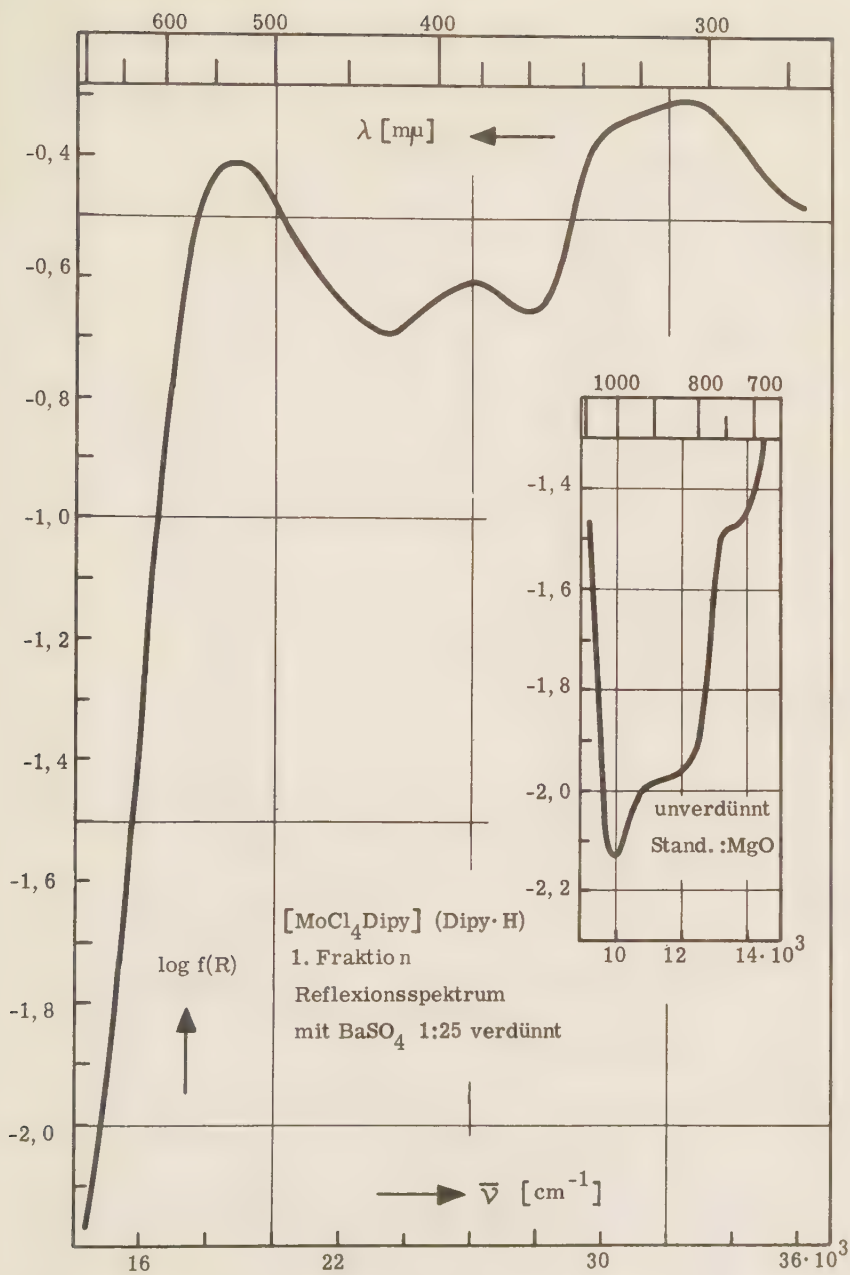


Abb. 8

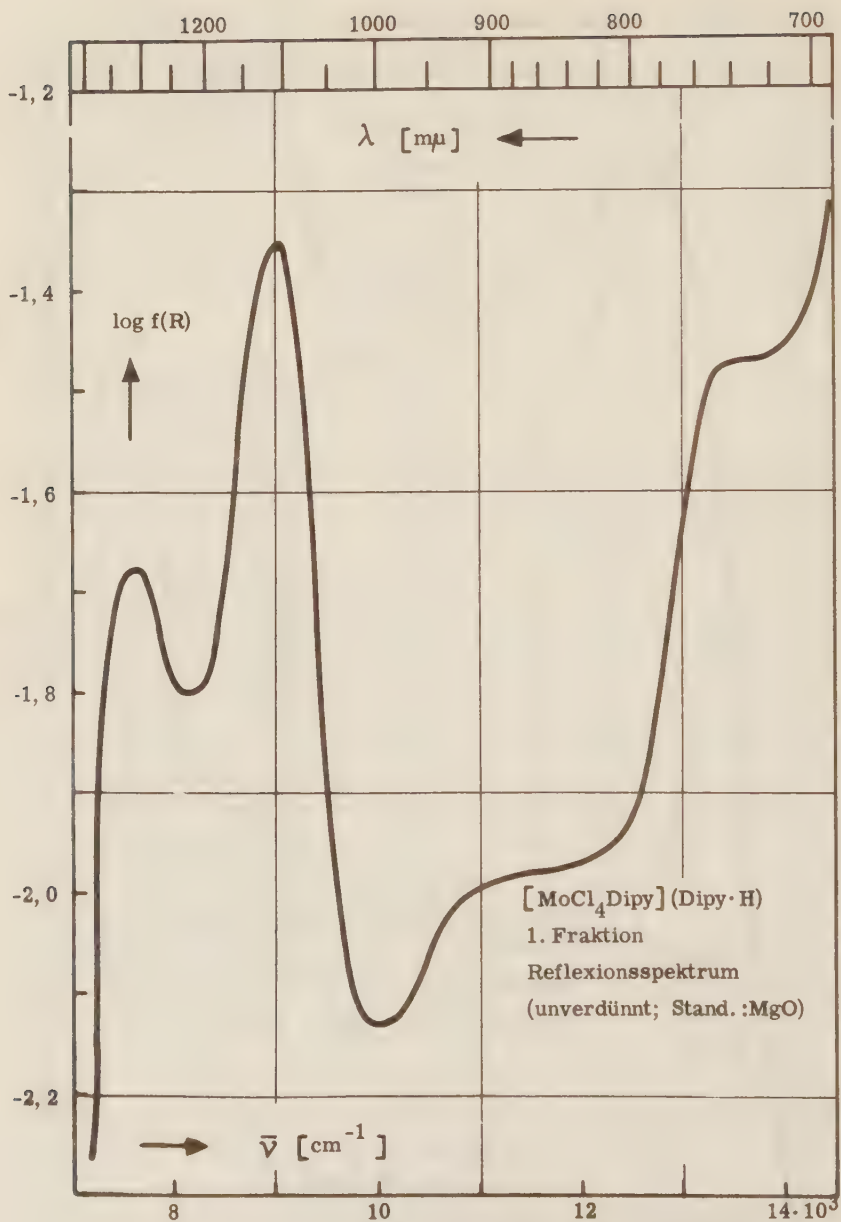


Abb. 9

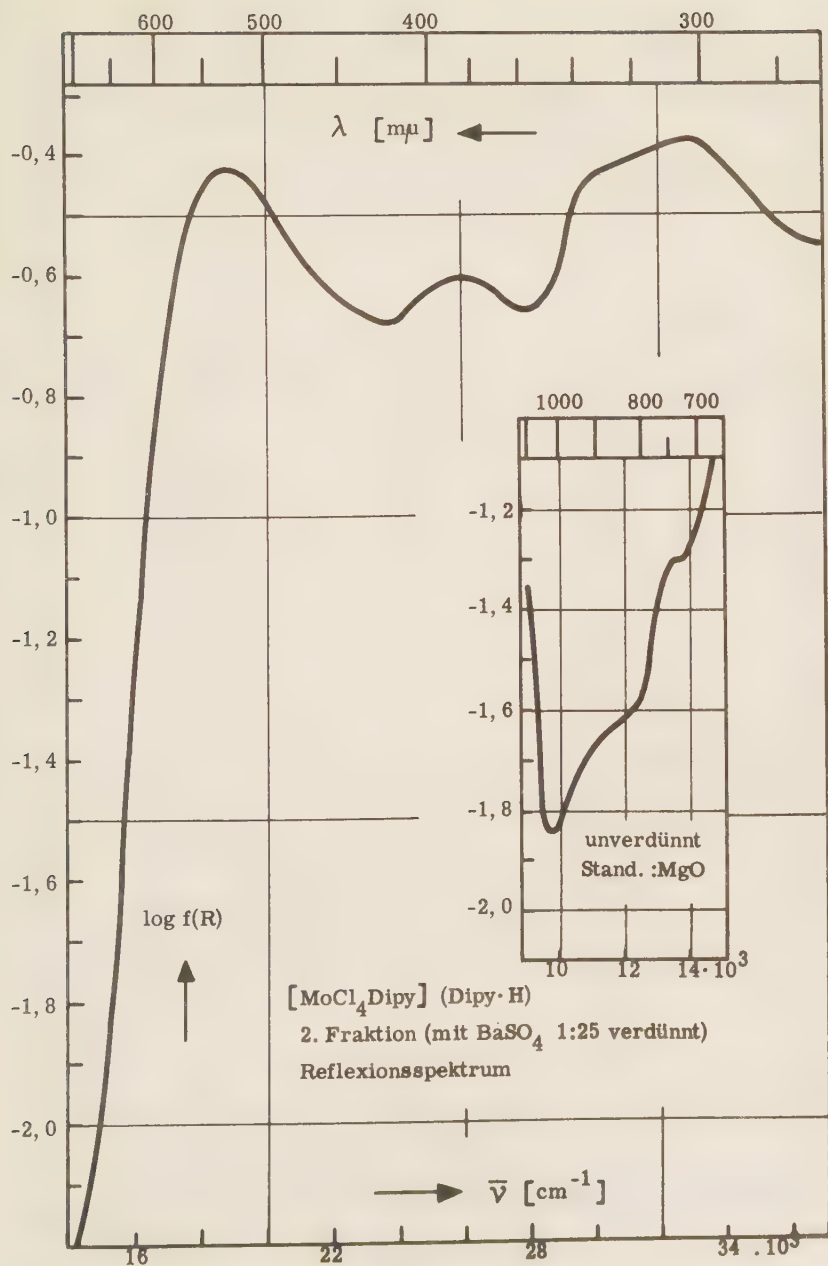


Abb. 10

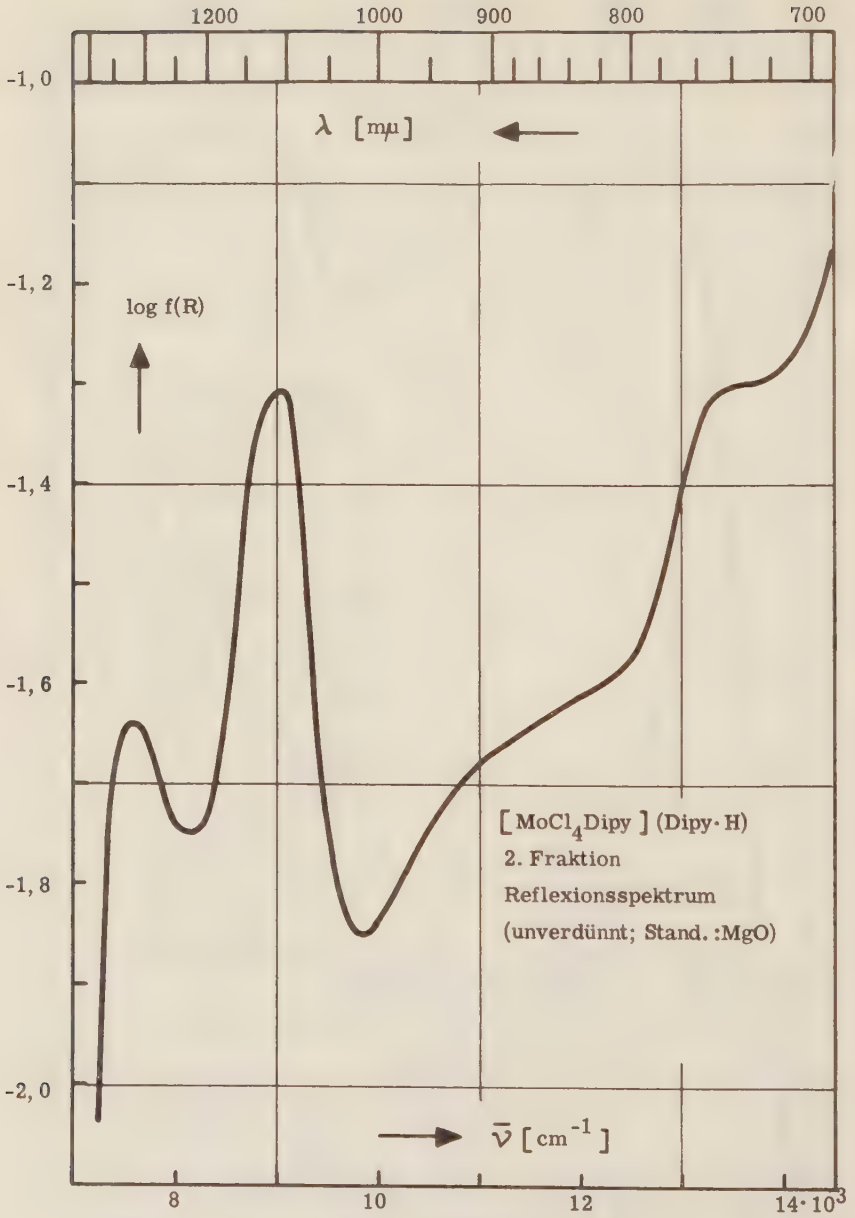
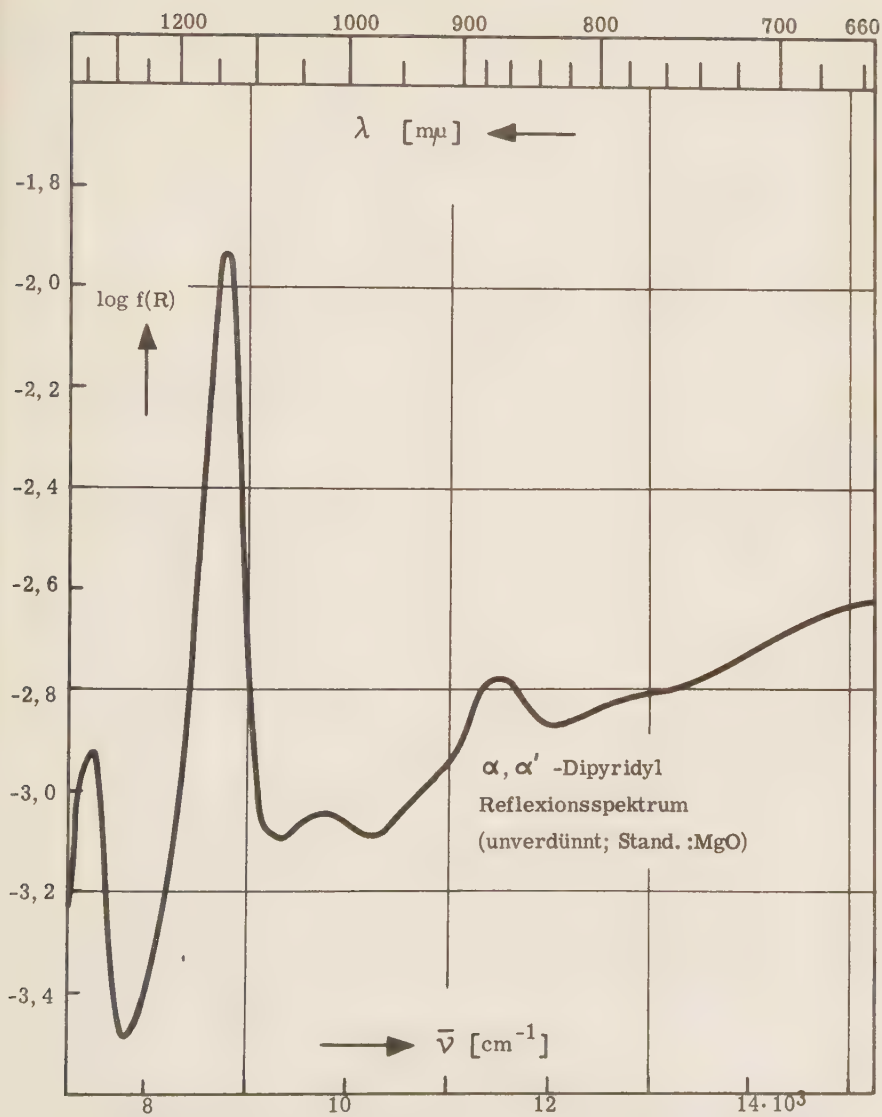


Abb. 11

Abb. 12



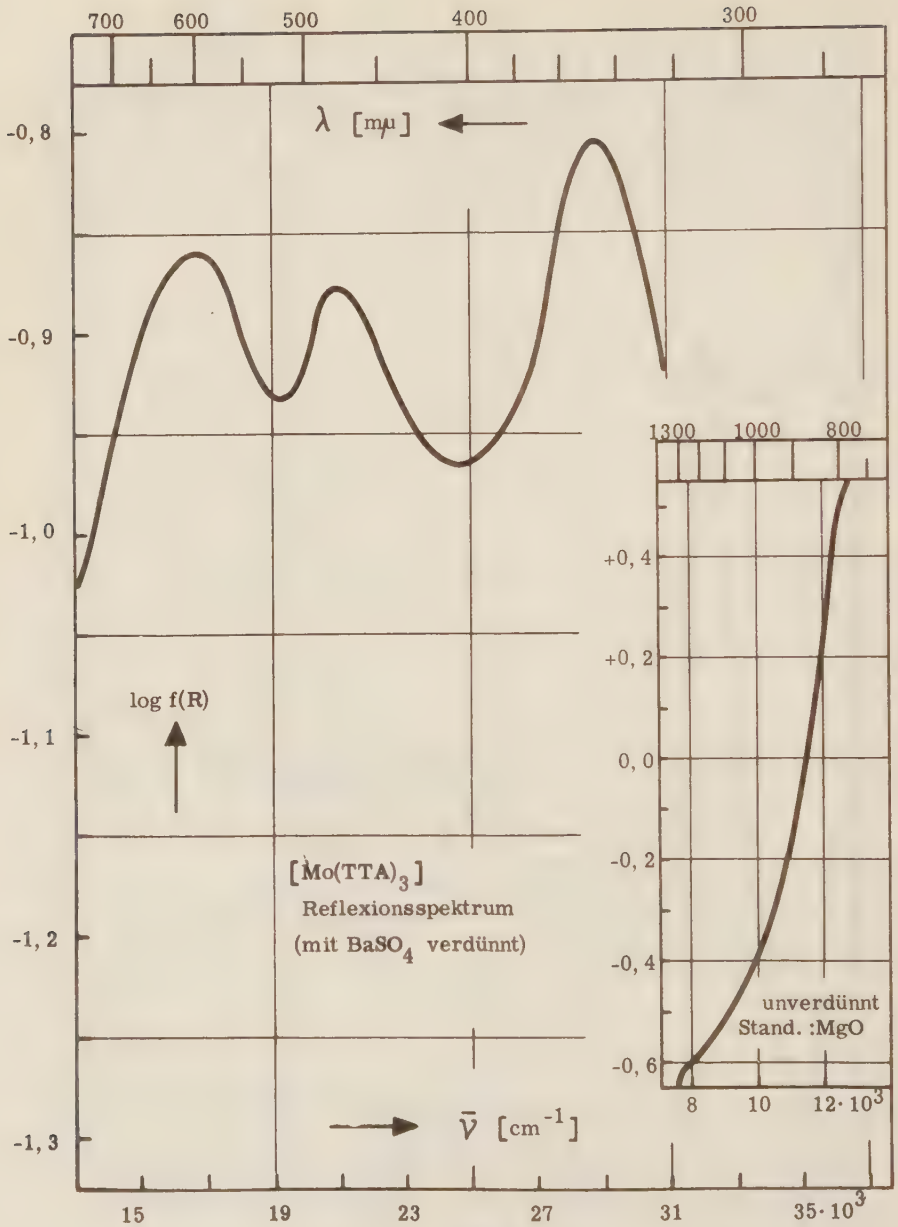


Abb. 13

Abb. 14

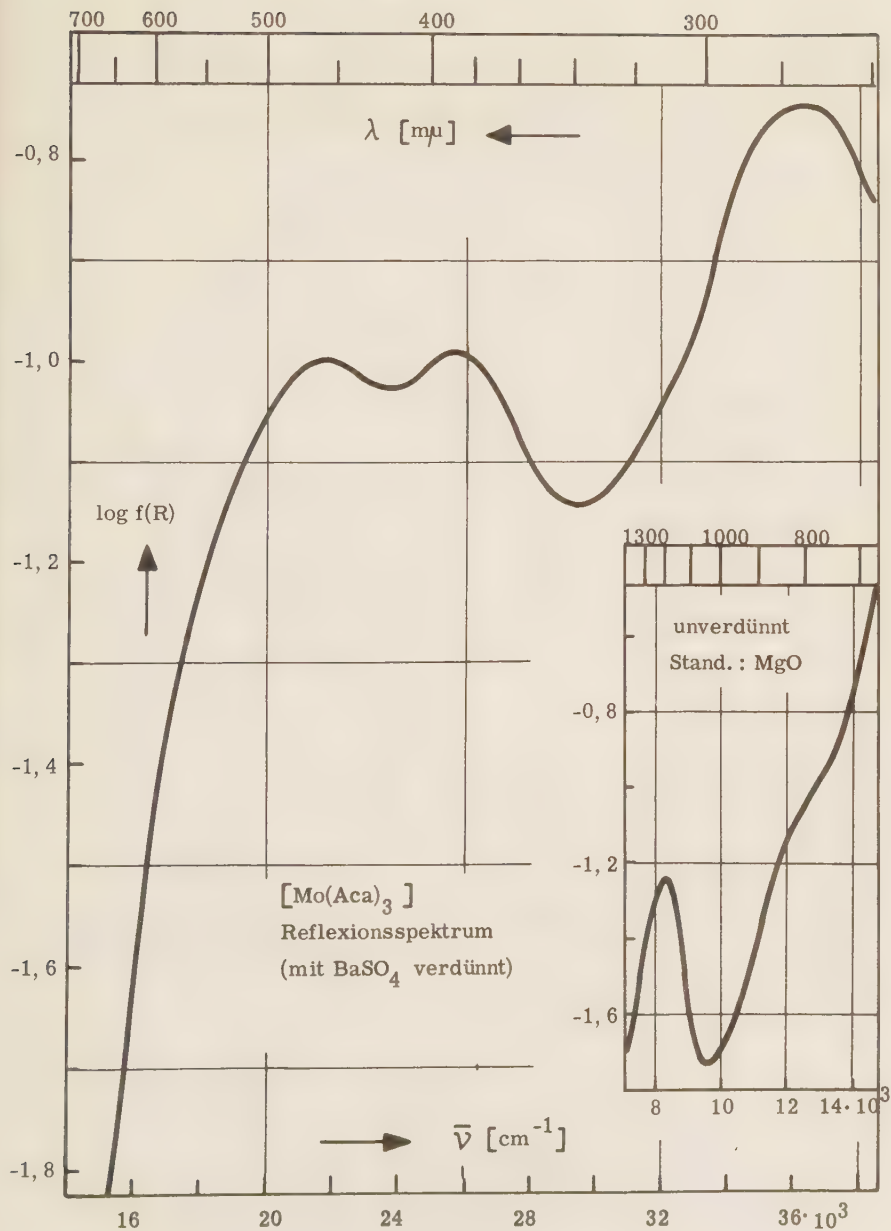


Abb. 15

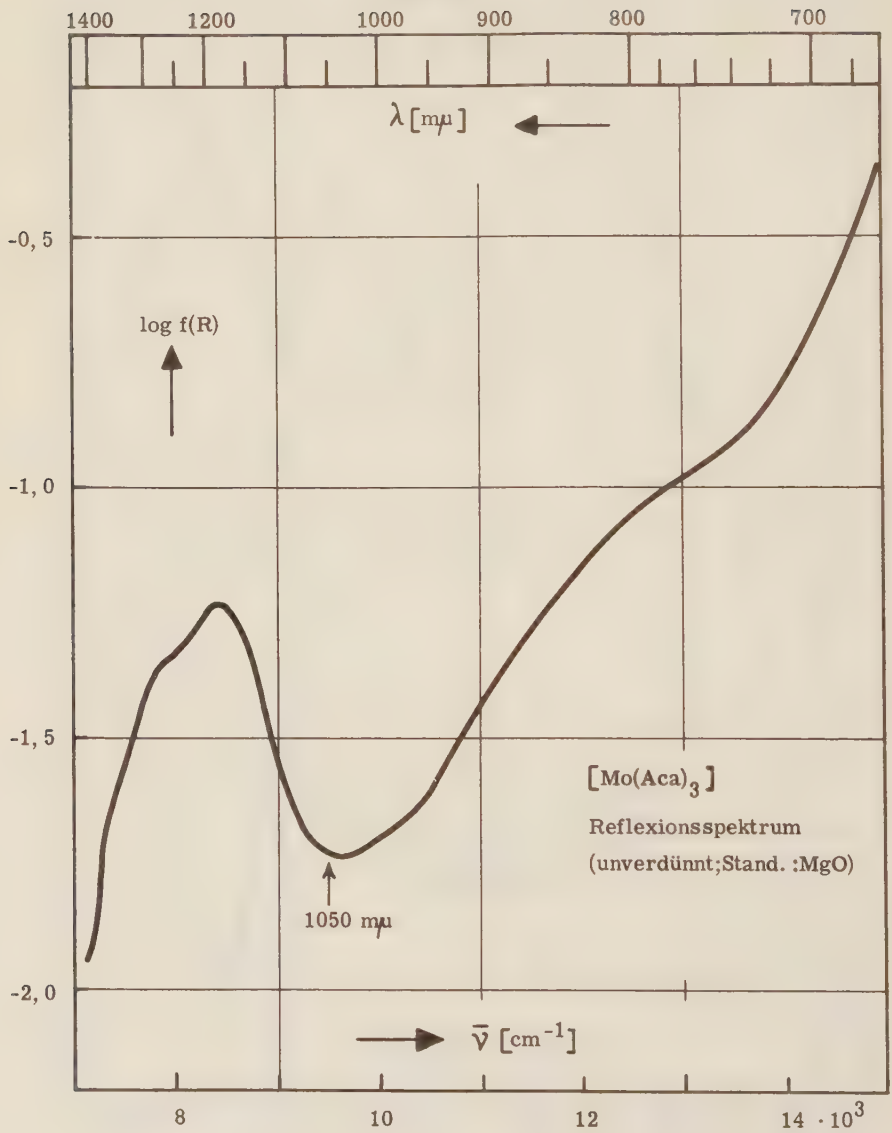
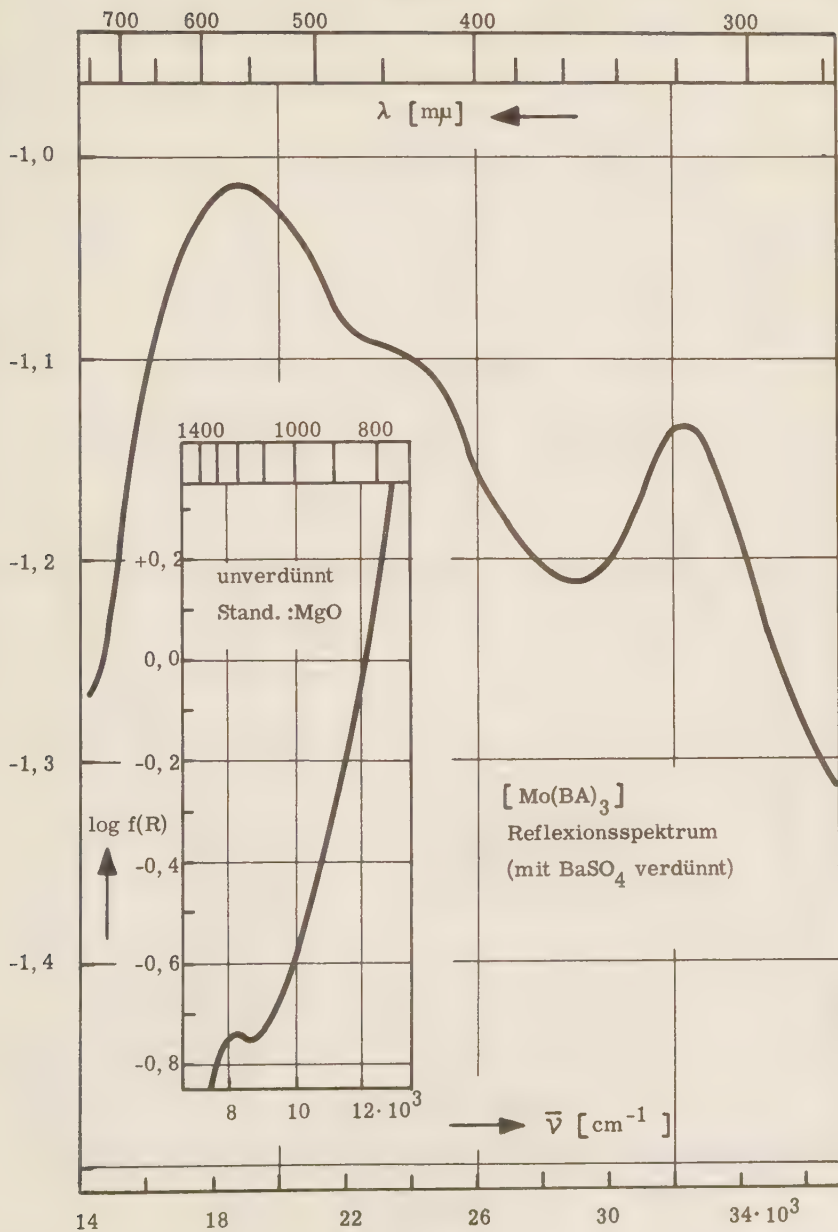


Abb. 16



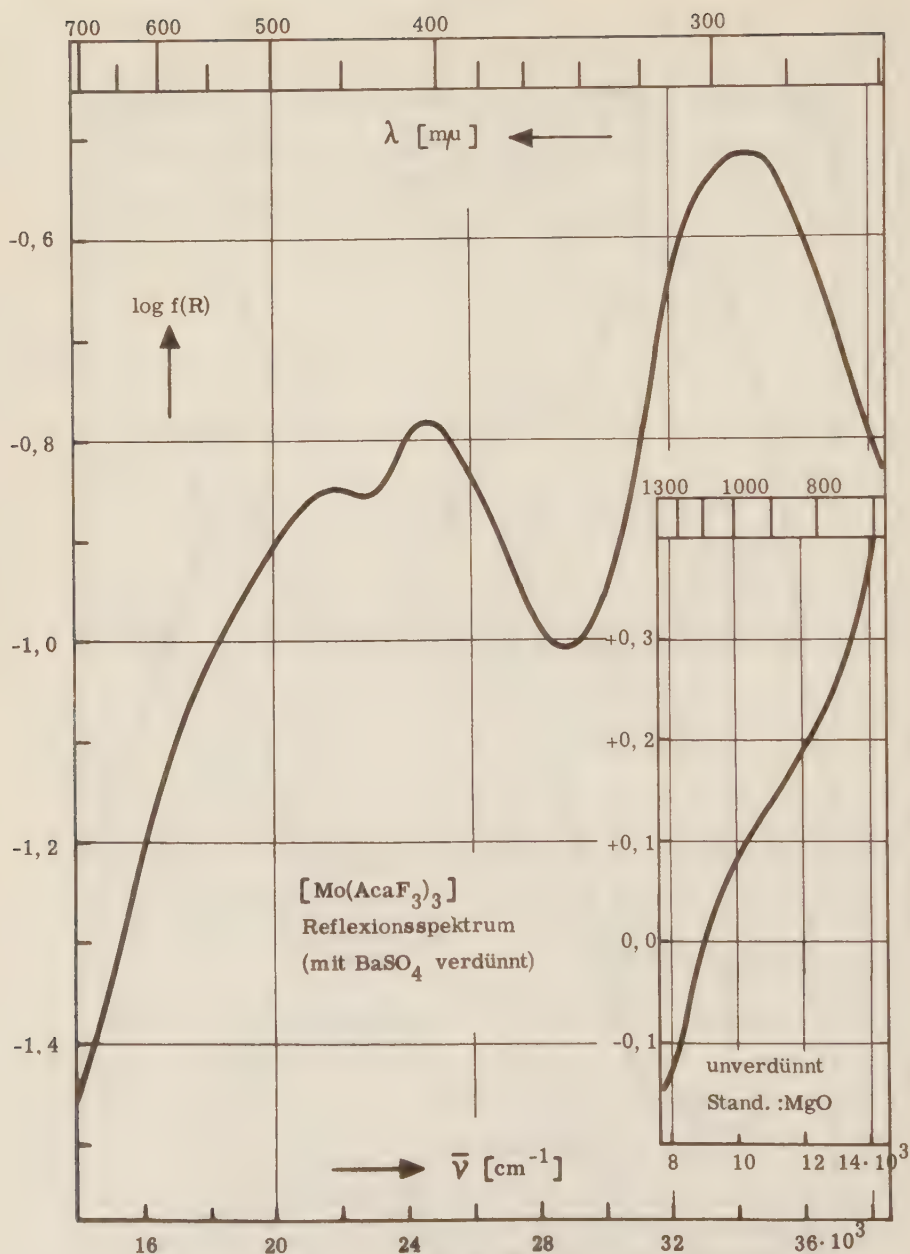


Abb. 17

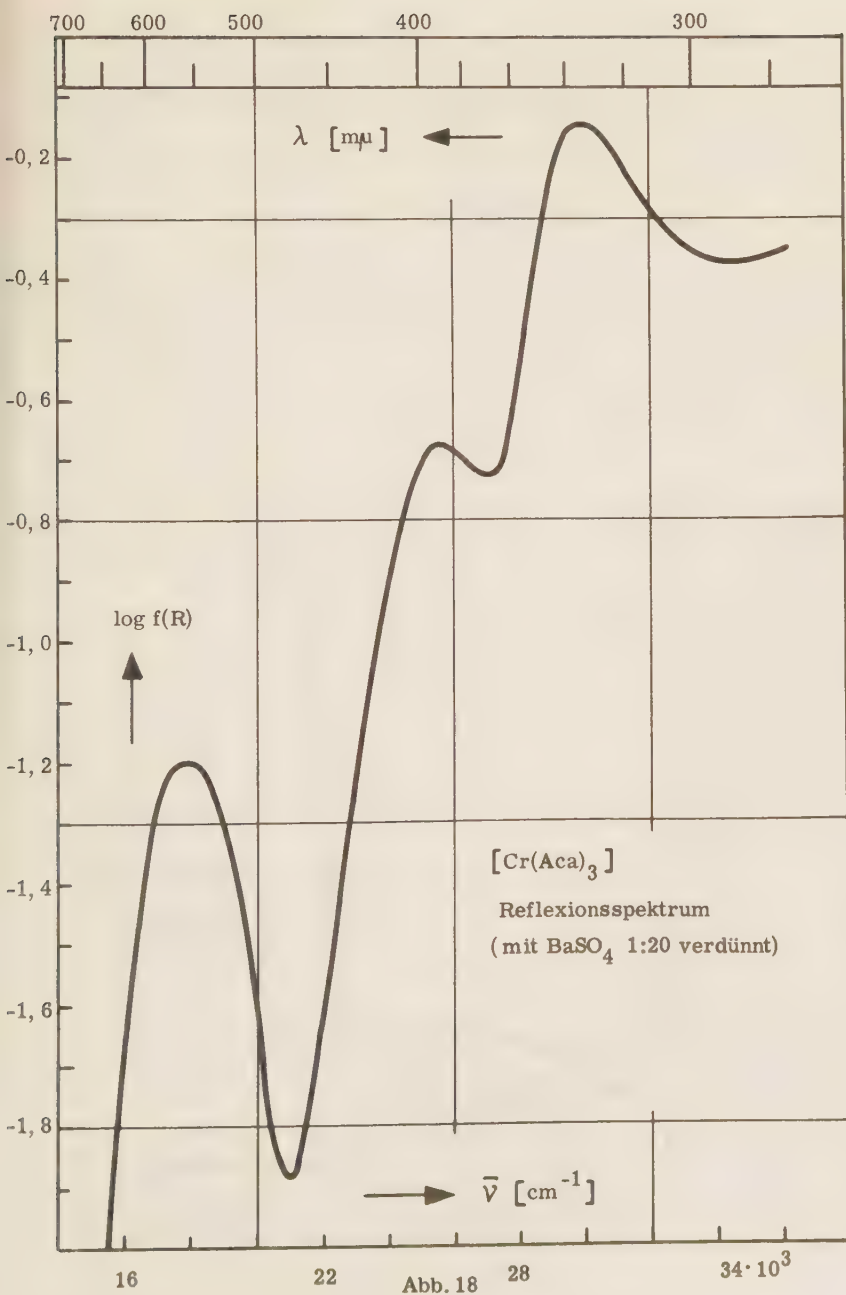


Abb. 18

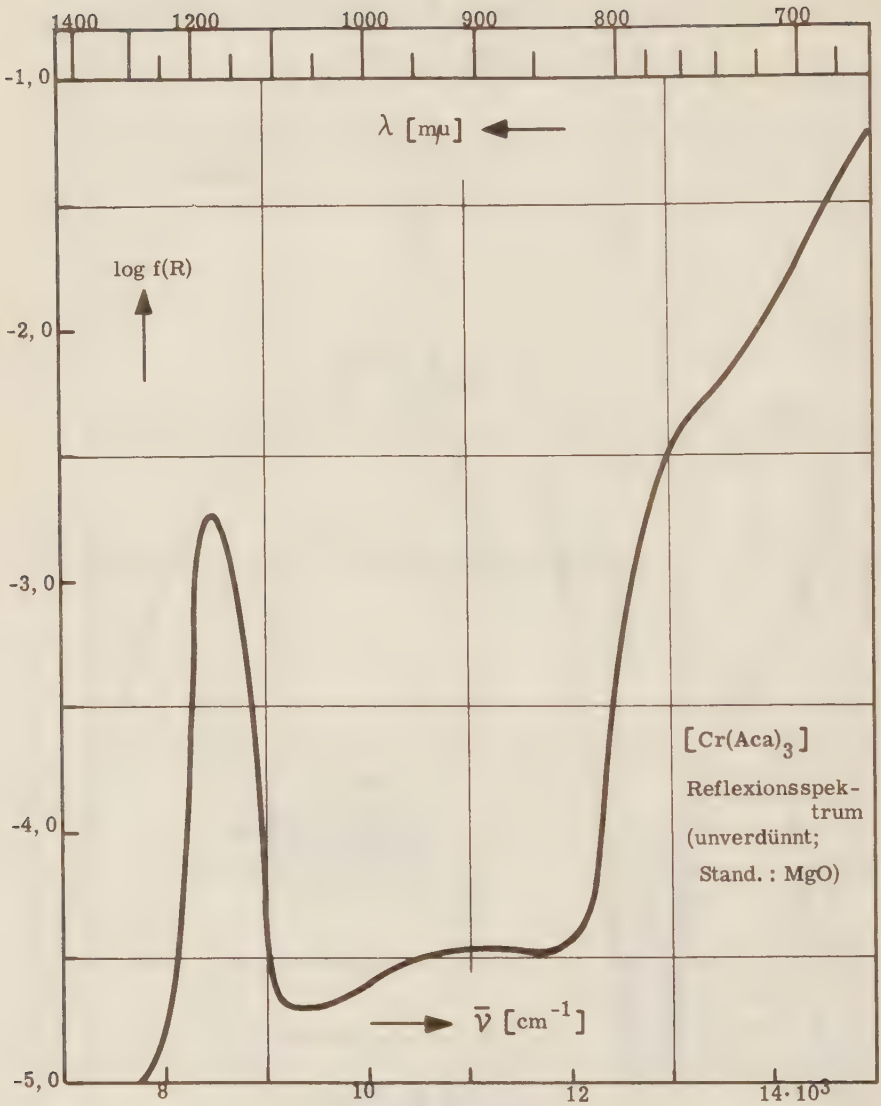


Abb. 19

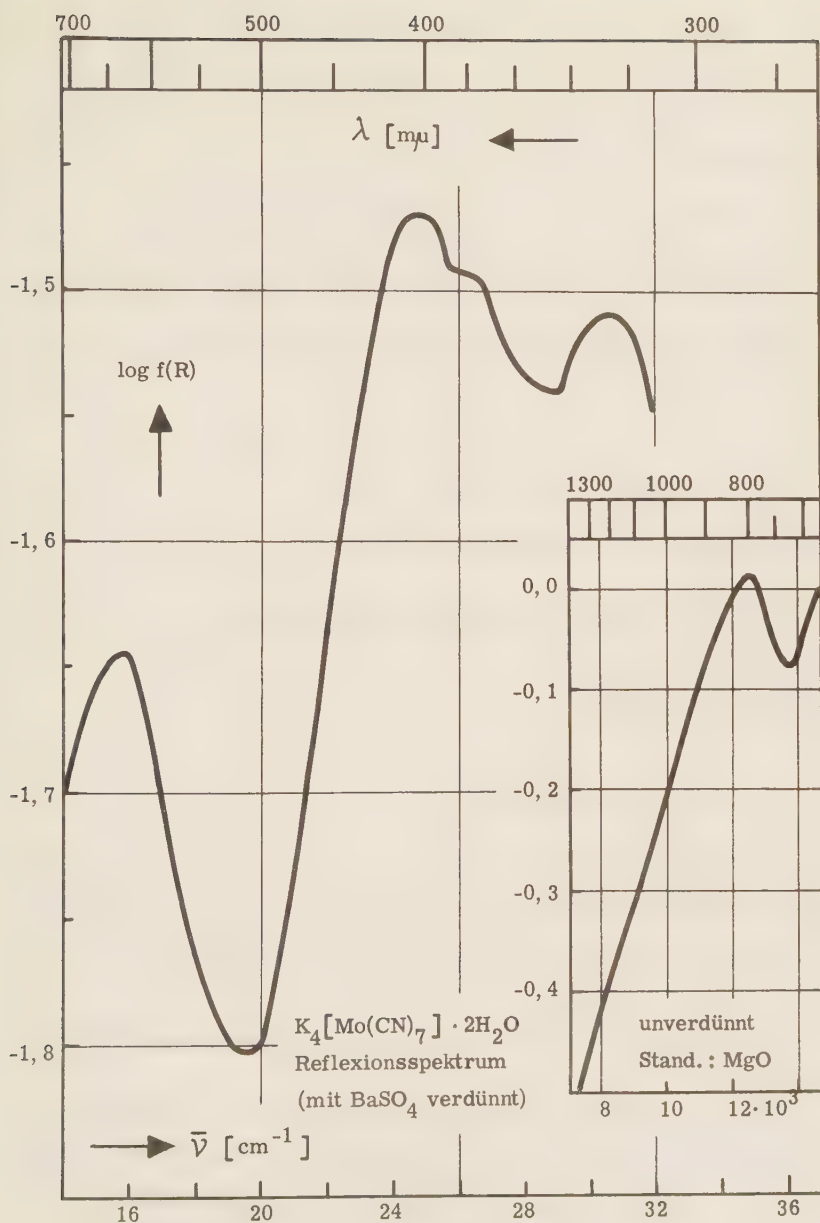


Abb. 20

B. Absorptionsspektren der Lösungen

1. Meßwerte

Der Wert des molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten wurde mit Hilfe des Beerschen Gesetzes aus den Extinktionswerten E berechnet, die am Zeiss-Spektralphotometer PMQ II bzw. am Beckmann-Spektralphotometer DK-2 abgelesen wurden:

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

I_0 = Intensität des eintretenden Lichtes

I = Intensität des austretenden Lichtes

E = Extinktion

ϵ = molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration in Mol/Liter

d = Schichtdicke in cm

2. Bereitung der Lösungen

Die Lösungen der sehr sauerstoffempfindlichen Molybdän(III)-diketonverbindungen wurden nach einer speziellen Arbeitsmethode bereitet, wie sie bei KÖNIG, SCHLÄFER und HERZOG (68) ausführlich beschrieben ist.

$K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ wurde wie üblich an der Luft eingewogen und gelöst.

$K_3[Mo(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ wurde in ein Meßkölbchen eingewogen, das einen seitlichen Hahn hat und somit ein securieren des Gefäßes gestattet. In dieses wurde dann das unter Stickstoff ausge-

kochte Wasser eingegeben und die Lösung schnell in eine Küvette übergeführt.

Die Abbildungen 21 bis 27 geben die Absorptionsspektren der Lösungen wieder.

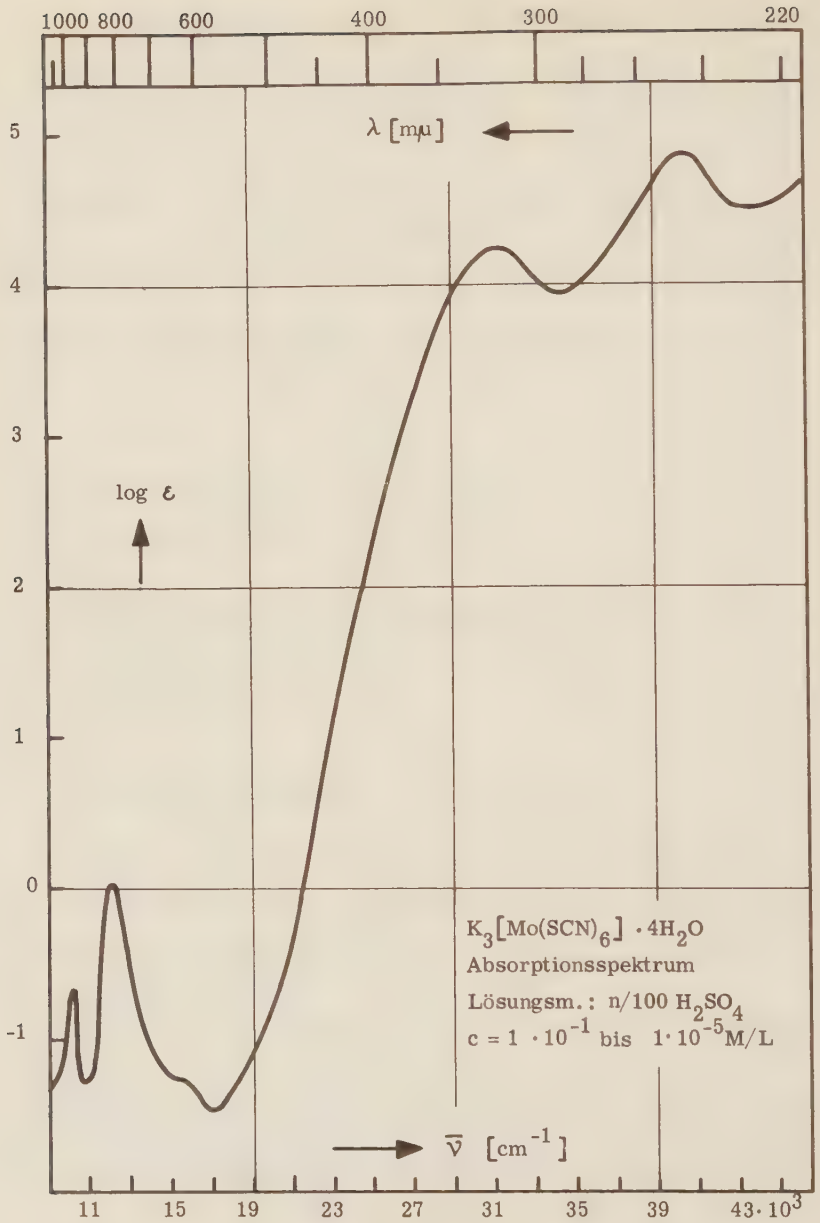


Abb. 21

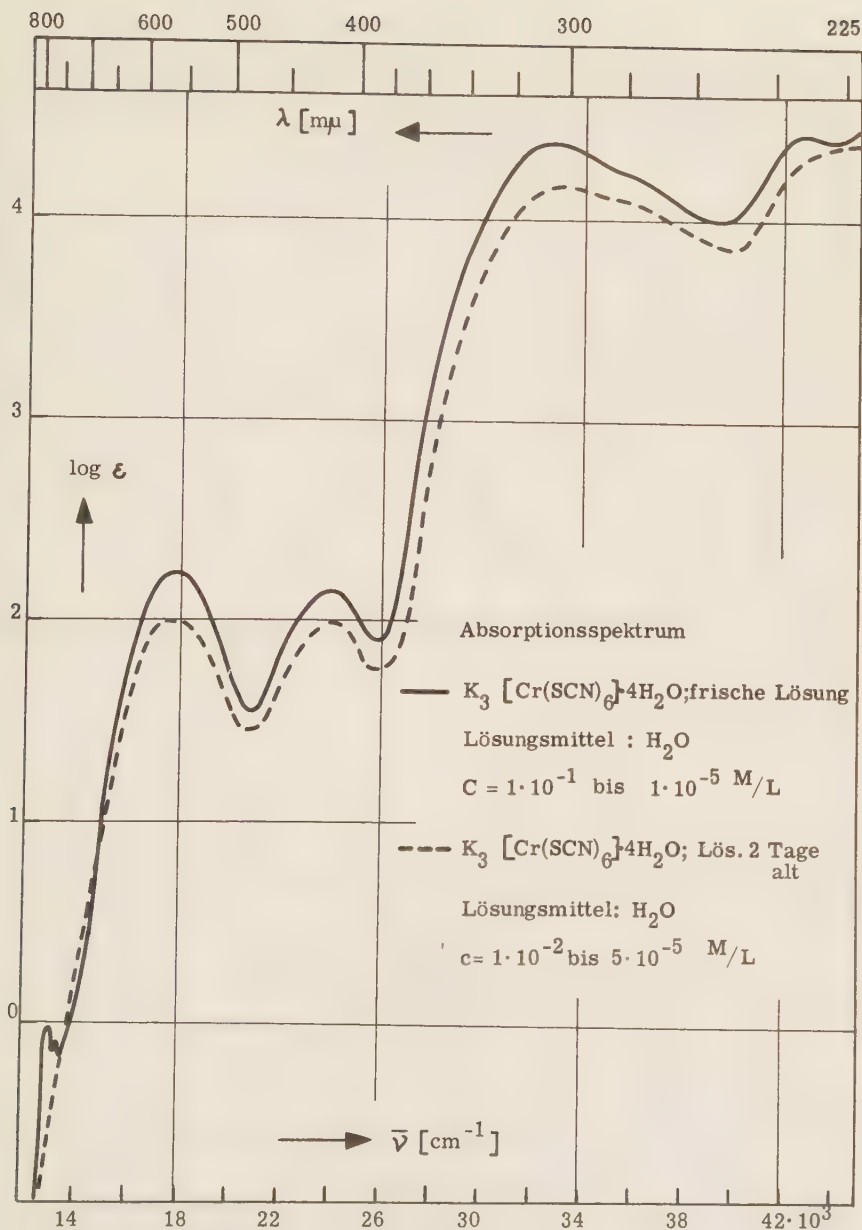


Abb. 22

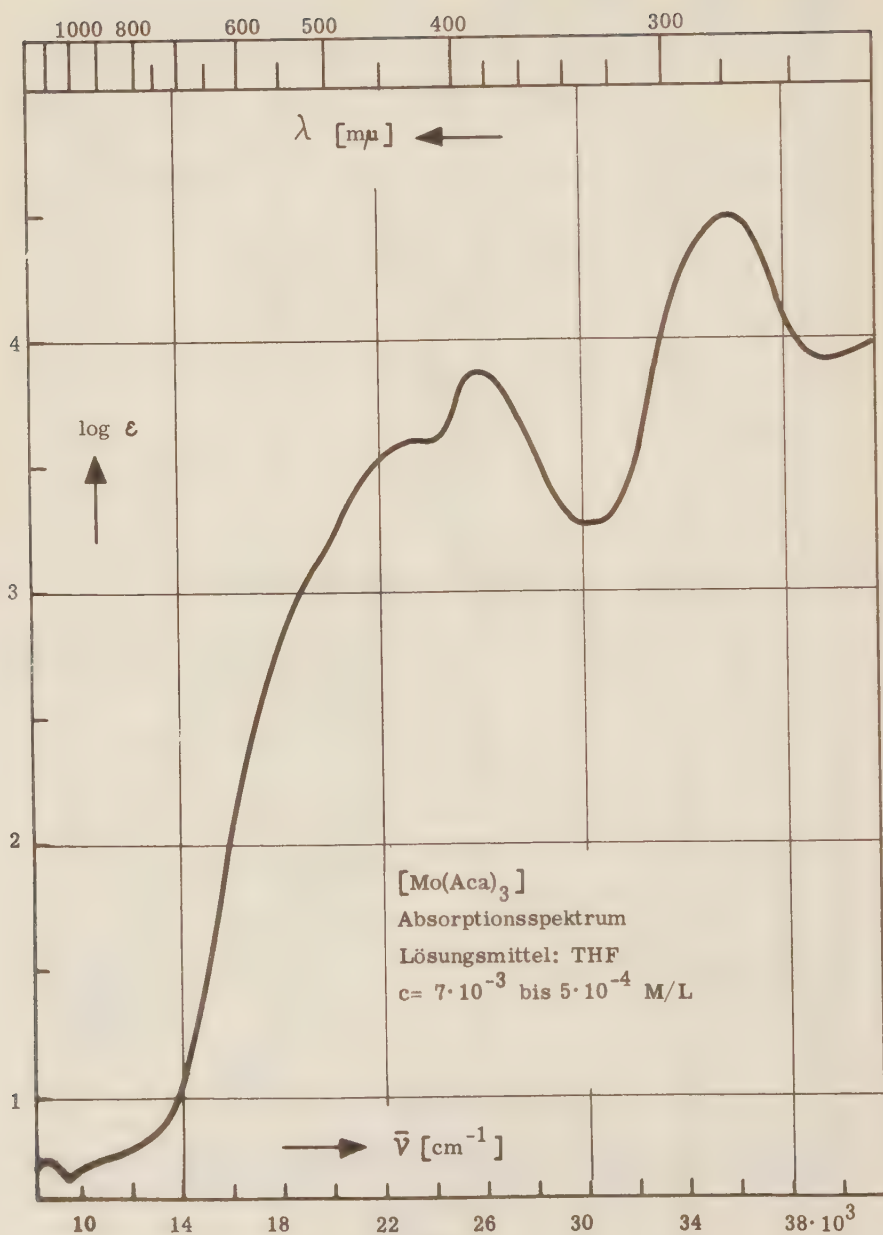


Abb. 23

Abb. 24

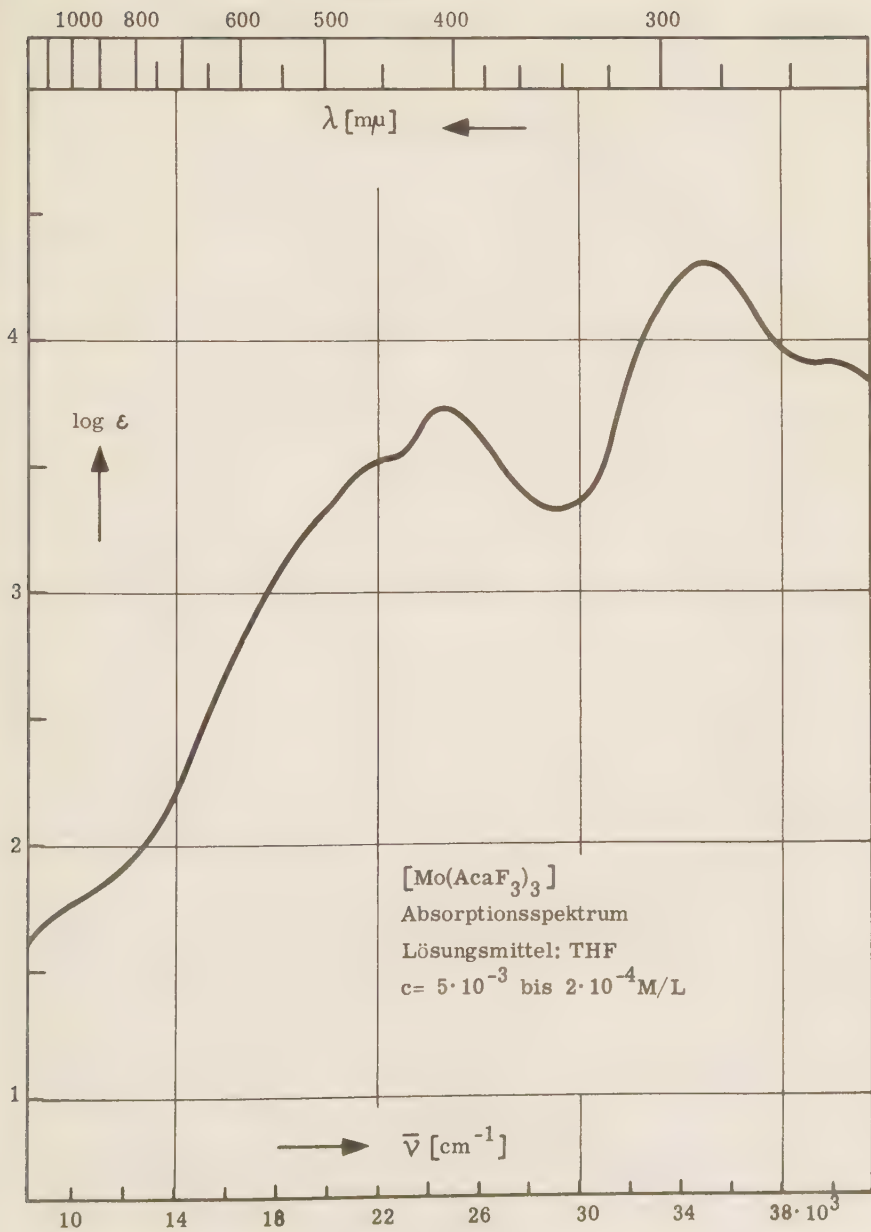
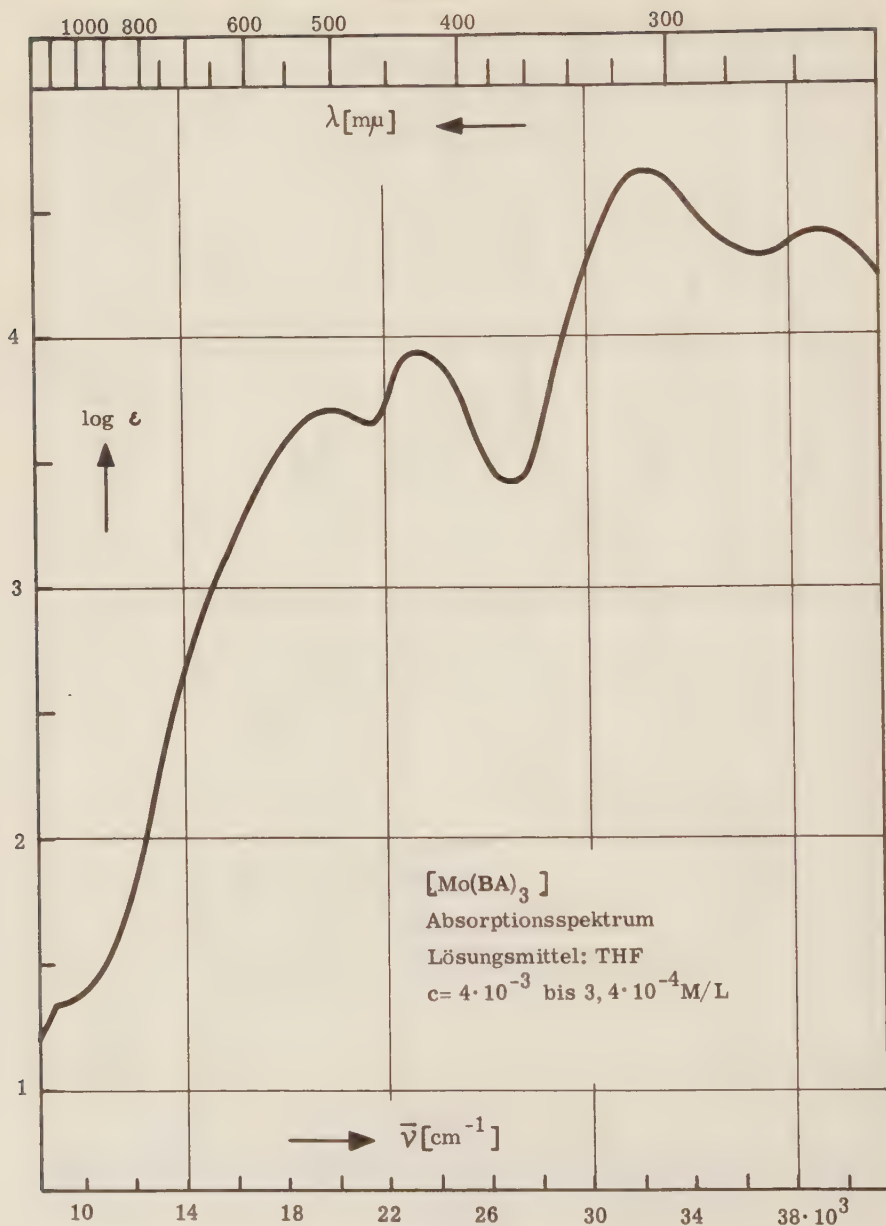


Abb. 25



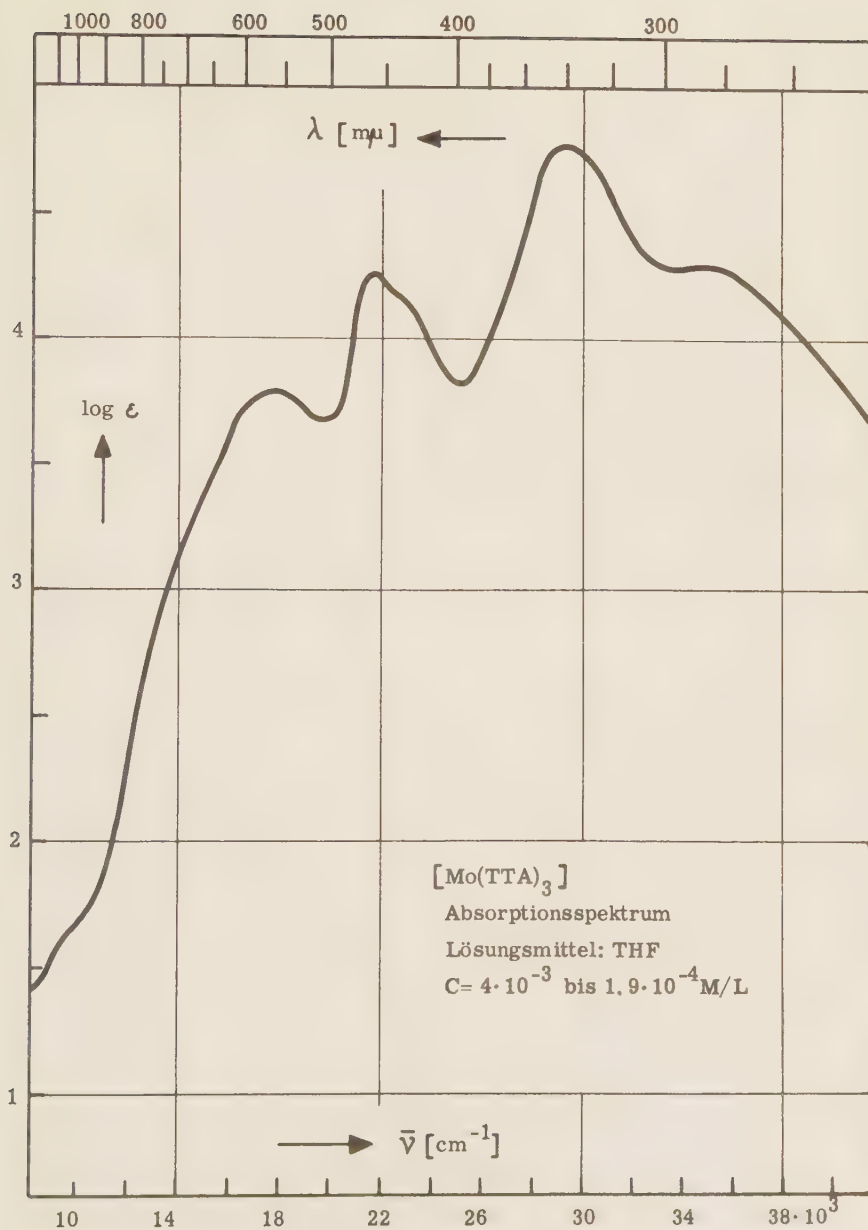
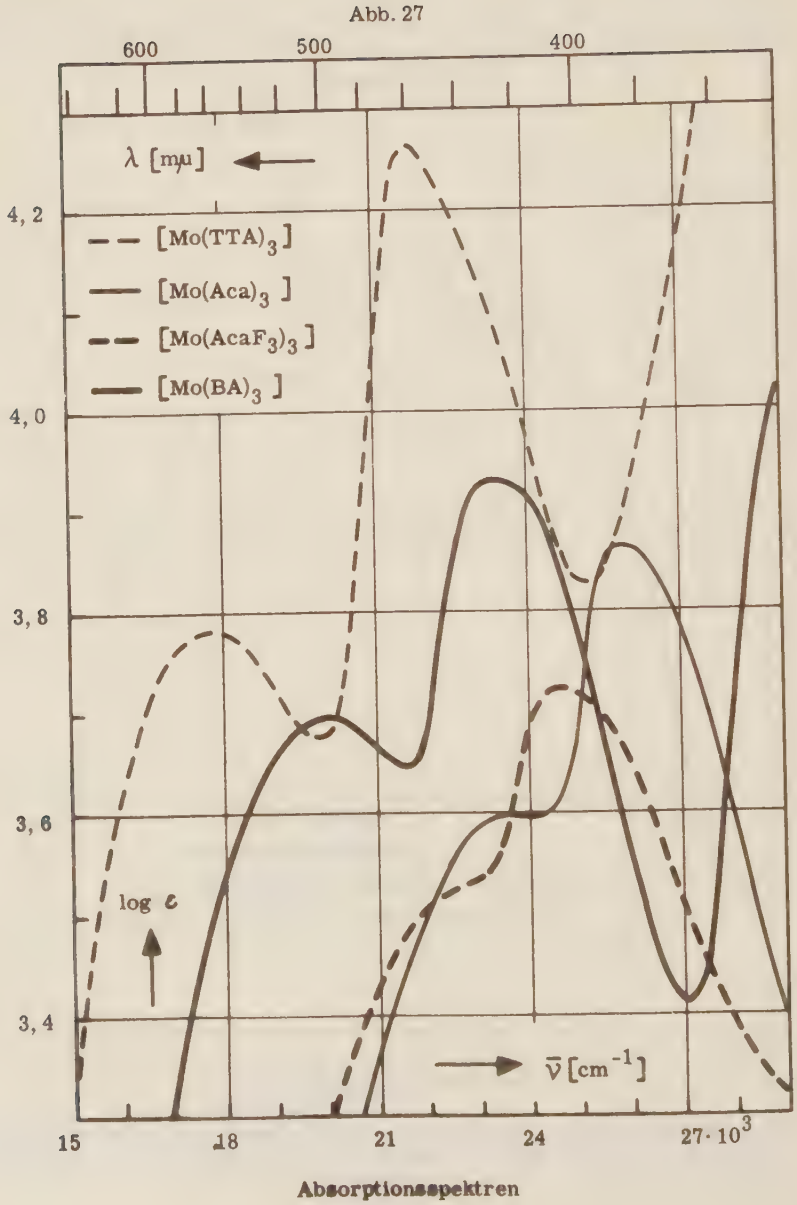


Abb. 26



IV. Magnetische Messungen =====

A Allgemeines

Die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte nach der Methode von GOUY mit einer magnetischen Waage. Letztere ist bei GÖTZ (64) und BUSCHBECK (91) bereits ausführlich beschrieben worden.

Es wurde bei Zimmertemperatur gemessen. Zwei weitere Temperaturpunkte konnten durch Kühlung mit einer Methanol/Trockeneis-Mischung und mit flüssigem Sauerstoff erhalten werden.

Die Abfüllung der luftempfindlichen Molybdän(III)diketon-Komplexsalze unter Stickstoff in die Suszeptibilitätsröhrchen geschah unter Anwendung der Methode, wie sie bei GÖTZ (64) näher erläutert ist.

Infolge der kleinen Dimensionen des verwandten Magneten (Polabstand: 24 mm) konnten nur Suszeptibilitätsröhrchen von sehr kleinen Durchmessern benutzt werden; denn zwischen den beiden Polen mußten das Schutzrohr und das Dewargefäß noch Platz finden.

Da nun die drei Substanzen $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_3]$, $[\text{Mo}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})_3]$ und $[\text{Mo}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_3]$ von sehr feinpulveriger Beschaffenheit sind und sich beim Schüttvorgang in dem Röhrchen durch Reibung an der Glaswand elektrostatisch aufladen, konnte - verbunden mit dem geringen Röhrchendurchmesser - keine sehr gute Schüttdichte erzielt werden. Dies wiederum führt zu den vergleichsweise niedrigen Werten, wie sie gefunden wurden. Dies findet in den für das $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ erhaltenen sehr guten Suszeptibi-

litätswerten seine Bestätigung; denn in diesem Fall ist die Substanz relativ grobkristallin und für die Schüttung optimal geeignet.

Die diamagnetischen Korrekturwerte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Ion	$\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}, 10^6}$	Literatur	Molekül	$\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}, 10^6}$	Literatur
Mo^{3+}	-23	(92)	H_2O	-13	(92)
NH_4^+	-11,5	(92)	Aca	-54,9	(93)
Br^-	-36	(92)	AcaF_3	-65,1	s.Anmerk.
Cl^-	-26	(92)	BA	-94,9	(93)
K^+	-13	(92)	TTA	-105,0	s.Anmerk.
SCN^-	-35	(92)			

Anmerkung:

Der Wert für AcaF_3 wurde erhalten, indem bei Aca die Inkremente von 3H-Atomen (je $2,9 \cdot 10^{-6}$) gegen solche von 3F-Atomen (je $6,3 \cdot 10^{-6}$) (vgl. FOEX-GORTERS-SMITS (93)) ausgetauscht wurden.

Der Wert des TTA setzt sich aus dem des Thiophenrestes (Thiophen minus 1 H-Atom; $54,6 \cdot 10^{-6}$) und dem des AcaF_3 -Restes (AcaF_3 minus eine CH_3 -Gruppe; $50,4 \cdot 10^{-6}$) zusammen (vgl. 93).

B. Die Meßwerte

1. Eichung des Magneten

Der Magnet wurde nach FIGGIS und NYHOLM (94) mit $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ geeicht. Die Tabelle gibt die gefundenen Eichwerte wieder:

J (Ampere)	8	9	10	11
$1,019 H^2 \cdot 10^{-6}$ max	13,10	16,22	19,42	22,50

2. Die Meßergebnisse der Verbindungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der Formel

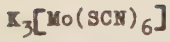
$$P \text{ (mg)} = \frac{\chi_g \cdot m \cdot 1,019 H^2_{\text{max}}}{2 l}$$

berechnet. Die magnetischen Momente μ_{eff} wurden aus der Beziehung

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84 (\chi_M \cdot T)^{\frac{1}{2}}$$

erhalten.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die magnetischen Werte der einzelnen Verbindungen und die Abbildungen 28 bis 35 zeigen die Befolgung des Curieschen Gesetzes $\chi = C \cdot T^{-1}$ (95).



T [°K]	$\chi_M^{Ges} \cdot 10^6$ [cm ³]			χ_{eff} B.M. (Mittelwert)	c [cm ³ . grad.mol]
	9 Amp	10 Amp	11 Amp		
95	18320	18360	18350	3,73	1,79
197	9023	9037	8980	3,78	
294	6095	6132	6080	3,80	
Korrektur $\chi_M^{dia} = 272 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

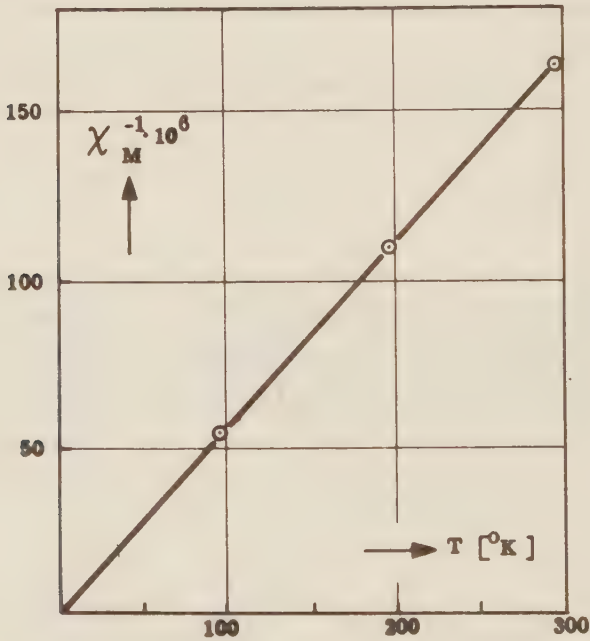


Abb. 28



T [°K]	$\chi_M^{\text{Ges.}} \cdot 10^6$ [cm ³]			μ_{eff} B.M. (Mittelwert)	C [cm ³ . grad.mol]
	9 Amp	10 Amp	11 Amp		
94	19450	19310	19123	3,82	1,80
197	9280	9265	9100	3,83	
296	6070	6015	6093	3,80	
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 324 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

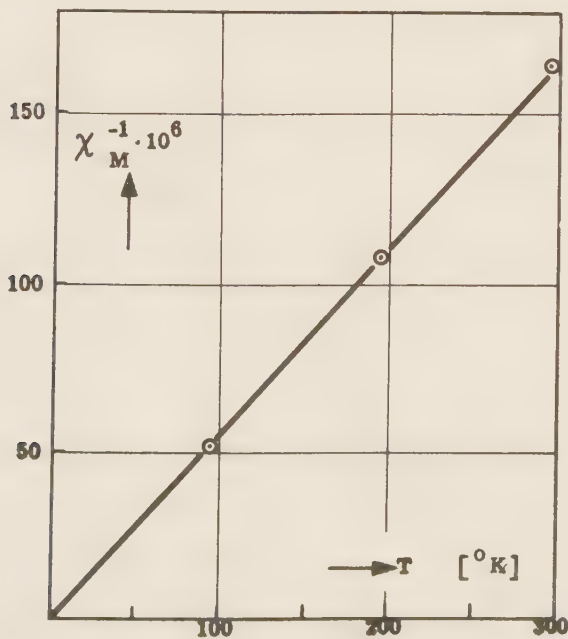


Abb. 29



T [°K]	$\chi_M^{\text{Ges.}} \cdot 10^6$ [cm ³]			χ_M^{eff} B.M. (Mittelwert)	C [cm ³ . grad.mol]
	8 Amp	9 Amp	10 Amp		
95	17820	17650	17770	3,69	1,71
197	8795	8685	8756	3,73	
295	5897	5910	5920	3,75	
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 189 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

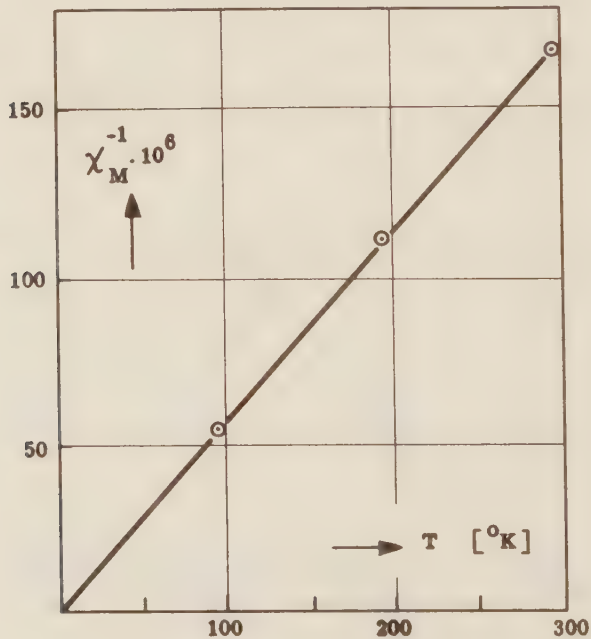
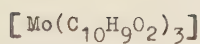


Abb. 30



T [°K]	$\chi_M^{\text{Ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			/u ^{off} B.M. (Mittel- wert)	c [cm ³ . grad.mol]
	8 Amp	9 Amp	10 Amp		
95	17285	17391	17437	3,64	1,64
197	8279	8324	8335	3,64	
295	5610	5517	5598	3,65	
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 308 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

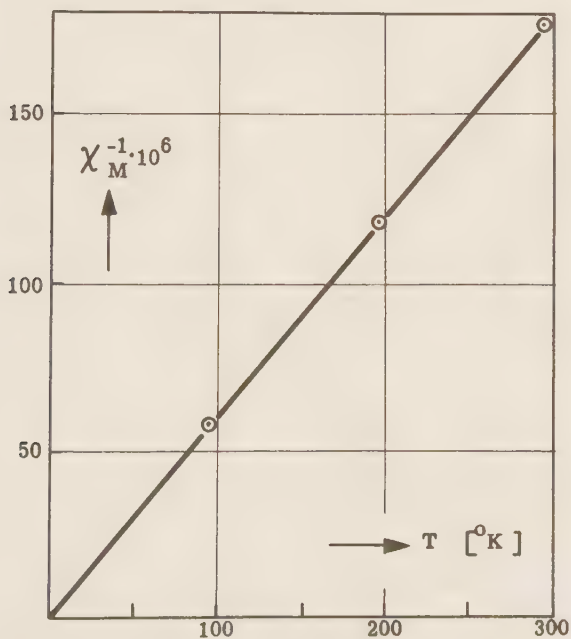


Abb. 31



T [°K]	$\chi_M^{\text{Ges.}} \cdot 10^6$ [cm ³]			μ_{eff} B.M. (Mittelwert)	C [cm ³ . grad.mol]
	8 Amp	9 Amp	10 Amp		
95	17610	17430	17570	3,67	1,69
197	8616	8573	8638	3,70	
294	5801	5836	5851	3,72	
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 239 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

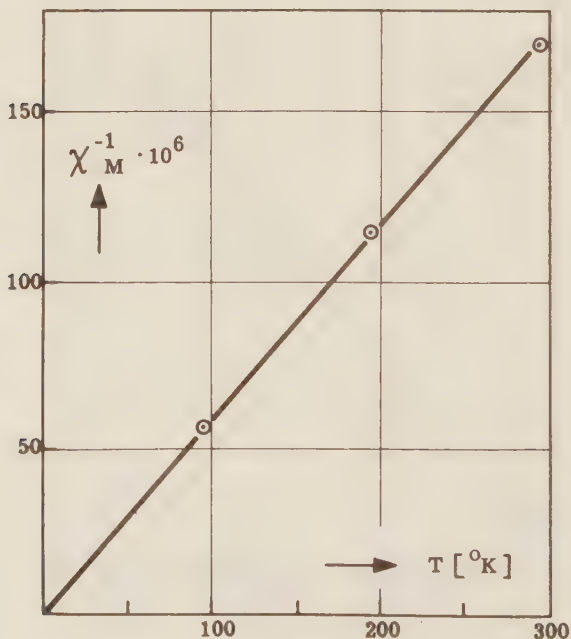
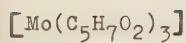


Abb. 32



T [°K]	$\chi_M^{\text{Ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			χ_M^{eff} B.M. (Mittel- wert)	C [cm ³ . grad.mol]
	9 Amp	10 Amp	11 Amp		
95	19301	19315	19334	3,84	1,83
197	9201	9208	9215	3,81	
295	6300	6291	6289	3,86	
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 187,7 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

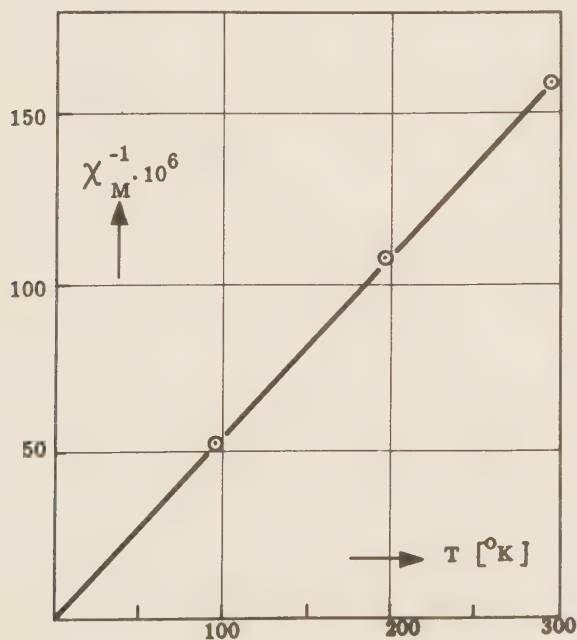


Abb. 33



T [°K]	$\chi_M^{\text{Ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			χ_M^{off} B.M. (Mittelwert)	χ_M^{C} [cm ³ . grad.mol]
	8 Amp	9 Amp	10 Amp		
95	18032	18020	17895	3,71	1,71
197	8701	8746	8710	3,72	
295	5892	5840	5872	3,73	
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 221 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

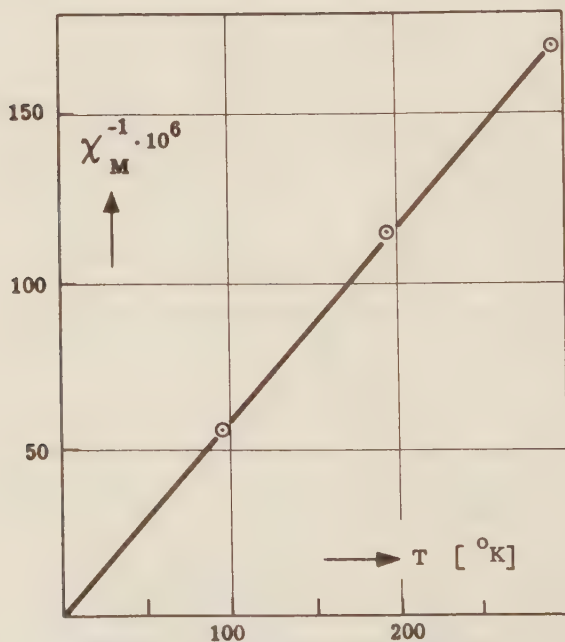
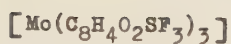


Abb. 34



T [°K]	$\chi_M^{\text{Ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			χ_M^{eff} B.M. (Mittelwert)	c [cm ³ . grad.mol]
	8 Amp	9 Amp	10 Amp		
95	16987	17010	17125	3,61	1,63
197	8253	8247	8209	3,62	
295	5501	5532	5507	3,62	
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 338 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]					

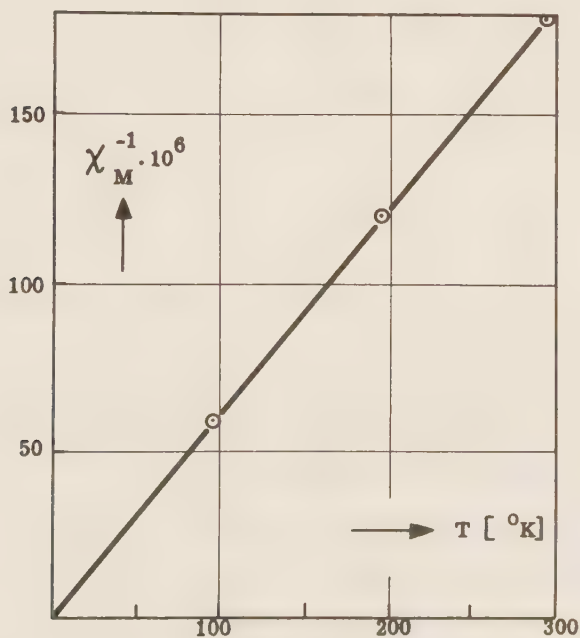


Abb. 35

V. Röntgendiagramme =====

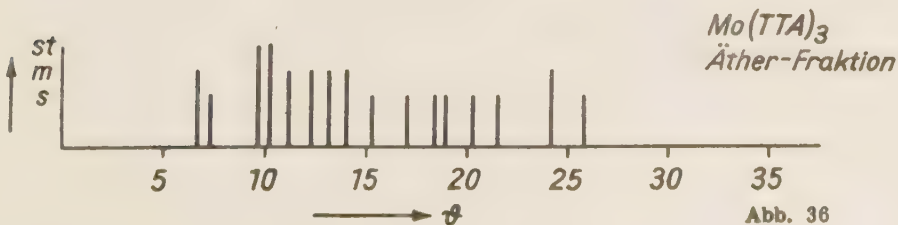
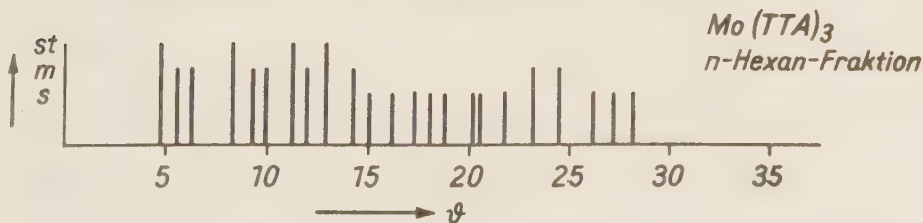
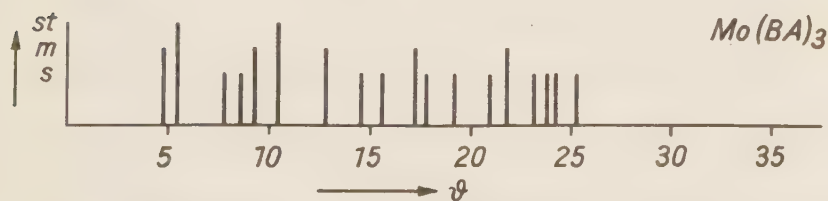
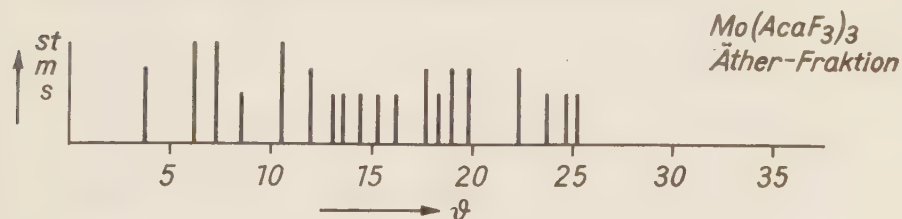
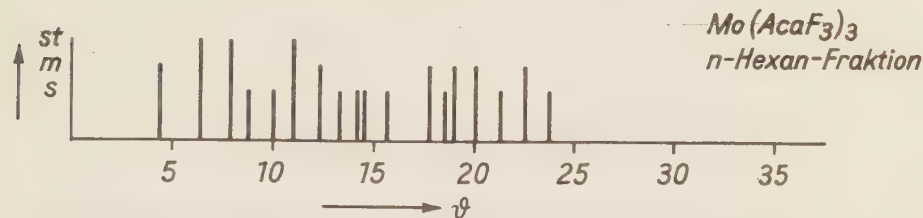
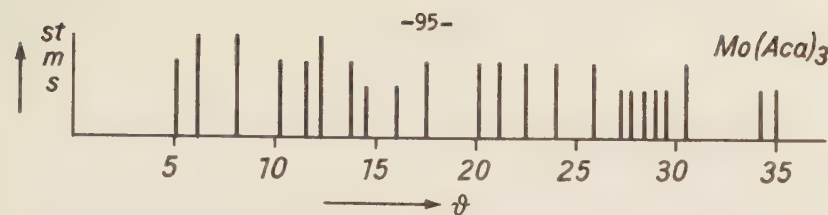
Von allen neu dargestellten Substanzen wurden die Pulverdiagramme nach Debye-Scherrer angefertigt. Für die Röntgenaufnahmen wurden aus einem Spezialglas gefertigte Markröhrchen (Fa. Siemens-Halske A.G.) mit einem Durchmesser von 0,5 mm verwandt. Sie wurden in der Glove-Box in einer Stickstoffatmosphäre gefüllt und außerhalb der Box schnell mit einer Sparflamme abgeschmolzen.

Die Aufnahmen wurden in einer Debye-Scherrer-Kammer nach der Pulvermethode mit Cu/K_{α} - Strahlung und Nickelfilter gemacht. Die erhaltenen Filmstreifen wurden mit einem Joyce-Doppelstrahl-Mikrodensitometer vermessen und der Abbeugwinkel nach der Gleichung

$$\vartheta = \frac{2r - 0,5}{2}$$

berechnet. Diese Beziehung folgt aus dem Durchmesser der Kammer (5,73 cm), wodurch ein Linienabstand auf dem Filmstreifen von 0,5 mm einem Winkel von $\vartheta = 1^{\circ}$ entspricht. Von den auf dem Photogramm ausgemessenen Strecken muß der Durchmesser des Markröhrchens (0,5 mm) abgezogen werden.

Die geschätzten Intensitäten der Linien werden mit st = stark, m = mittelstark und s = schwach bezeichnet. Abbildung 36 gibt die Meßergebnisse wieder.

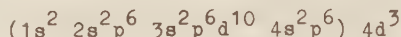


VI. Theoretischer Teil

=====

1. Magnetismus

Das freie Molybdän(III)-ion besitzt die Elektronenkonfiguration:



Somit sind alle Schalen außer der 4d-Schale abgeschlossen und dies bewirkt, daß 3 ungepaarte Elektronen vorhanden sind. Nach der reinen Spinformel

$$\mu_{\text{eff}}^0 = (4S(S+1))^{\frac{1}{2}} \text{ B.M.}$$

wobei $S=\frac{3}{2}$ ist (S = Spinquantenzahl), wäre demzufolge ein Magnetismus von 3,88 B.M. zu erwarten. In einem Ligandenfeld, das oktaetrische Symmetrie besitzt, spaltet der 4F -Term des freien Molybdän(III)-ions in die drei nachstehenden Terme auf: $^4A_{2g}$, $^4T_{2g}$ und $^4T_{1g}$, wobei der $^4A_{2g}$ -Term der Grundterm ist und somit das magnetische Verhalten bestimmt. Der $^4T_{1g}$ -Term kommt dabei über die beiden anderen zu liegen (siehe auch Kapitel VI.-2.). Unter Berücksichtigung des $^4A_{2g}$ -Grundzustandes, der in der Näherung des starken Feldes aus der Konfiguration d^3 hervorgeht und der Theorie von KOTANI (96) - diese beinhaltet ein kubisches Störpotential und beachtet die Spin-Bahn-Kopplung - sollte in diesem Fall das Gesetz von CURIE (95)

$$\chi_M = C \cdot T^{-1}$$

streng gelten. Das heißt C ist eine Konstante, und wenn χ^{-1} als Funktion von T in einem Diagramm aufgetragen wird, so geht die entstehende Gerade durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Dies bedeutet, daß μ_{eff} von der Temperatur unabhängig ist.

Die Substanzen, die im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, erfüllen diese Bedingung recht gut, bis auf $(\text{NH}_4)_2[\text{MoBr}_5\text{OH}_2]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$, bei denen sich eine gewisse Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} anzudeuten scheint. Es wäre daher sinnvoll, diese beiden Verbindungen nochmals mit einer größeren und wesentlich genaueren magnetischen Waage zu untersuchen, da zu vermuten ist, daß die Struktur dieser beiden Verbindungen nicht streng kubisch symmetrisch ist.

Daß die erhaltenen Meßwerte, obwohl sie das Curiesche Gesetz befolgen, nicht den theoretischen Wert von 3,88 B.M. ergeben, findet seine Ursache in der Wechselwirkung des Grundtermes über die Spin-Bahn-Kopplung mit einem höherliegenden Term, der jedoch die gleiche Multiplizität wie der Grundterm haben muß. Eine solche Beeinflussung wurde erstmals von SCHLAPP und PENNEY (97) postuliert. Diese kann man sich so veranschaulichen, indem dieser Effekt eine Störung des Ligandenfeldes bewirkt, wobei der ${}^4\text{T}_{1g}$ -Term mit dem Grundterm (${}^4\text{A}_{2g}$) in Wechselwirkung tritt, oder etwas anders ausgedrückt: dem Grundterm wird etwas ${}^4\text{T}_{1g}$ -Termcharakter beigemischt. Man bekommt so für das tatsächliche magnetische Moment die nachstehende Beziehung

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{eff}}^0 \left(1 - \frac{4\lambda}{A} \right) \quad \lambda = \frac{5}{3}$$

die für oktaedrisch d^3 -Komplexe gilt. λ und ξ sind Spin-Bahnpkopplungskonstanten, die von der Temperatur unabhängig sind, wobei sich λ auf den Grundterm bezieht und ξ die Einelektronenkopplungskonstante ist. μ_{eff}^0 ist das magnetische Moment, das nach der reinen Spinformel erhalten wird. Weiterhin bedeutet A die Separation zwischen Grundzustand und dem Term, der ersterem beigemischt wird. Für d^3 -Komplexe der Symmetrie O_h besitzt sie den Wert $10 Dq$, wobei Dq der oktaedrische Kristallfeldaufspaltungsparameter ist.

Für das freie Molybdän(III)-ion hat λ den Wert von 267 cm^{-1} und $10 Dq$ liegt in der Größenordnung von 20000 cm^{-1} .

Dies bedingt nun, daß μ_{eff} etwas kleiner ist als nach der reinen Spinformel, die 3,88 B.M. ergibt, zu erwarten wäre.

Die Meßresultate der Verbindungen (siehe Seite 86 bis 93) zeigen deutlich eine solche Verminderung des magnetischen Momentes gegenüber dem Wert von 3,88 B.M.

Ist das kubisch symmetrische Ligandenfeld in seiner Symmetrie erniedrigt, so kommt hierdurch - wie FIGGIS (98) fand - eine Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} zustande. Man hat sich dies so vorzustellen, daß die Spinentartung von $^4A_{2g}$ aufgehoben wird. Dieser Effekt tritt jedoch nur bei niedrigen Temperaturen auf. Eventuell könnte dies die Ursache für den Temperaturgang von μ_{eff} bei $(\text{NH}_4)_2[\text{MoBr}_5\text{OH}_2]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$ sein.

Im Rahmen dieser Betrachtungen ist noch der Cyanokomplex $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erwähnen, für den LEWIS und NYHOLM (99)

ein magnetisches Moment im Werte eines ungepaarten Elektrons fanden ($\mu_{\text{eff}} = 1,75 \text{ B.M.}$). Dieser Befund spricht gegen die Existenz eines oktaedrischen Ligandenfeldes.

Zur näheren Begründung sei zunächst die Koordinationszahl in Frage und dafür zwei Strukturen mit anderen Koordinationszahlen zur Diskussion gestellt. So $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_6] \cdot \text{KCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

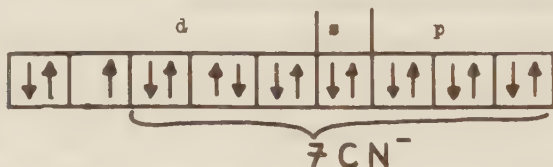
Erstere würde zu einem Oktaeder führen und somit einen Quartettzustand $^4\text{A}_{2g}$ als Grundzustand besitzen. Dieser Quartettzustand würde - in der Näherung des starken Feldes - aus der Konfiguration d^3_{e} hervorgehen und dies hätte zur Folge, daß drei ungepaarte Elektronen vorhanden wären (siehe auch Abb. 37). Das widerspricht dem magnetischen Befund und schließt daher diese als möglich angesehene Struktur aus.

Die zweite Form führt zu einer Verbindung mit der Koordinationszahl acht, wobei ein Antiprisma ausgebildet wird. Für ein Antiprisma gilt jedoch die Hybridisierung d^4sp^3 , die dem Zentralion nur eine Unterbringung von 2 d-Elektronen erlaubt. Damit entfällt auch diese Strukturmöglichkeit.

Für die Koordinationszahl 7 sind nun nach DJATKINA (100) prinzipiell 3 Strukturen als möglich anzusehen.

Einmal das trigonale Prisma von der Symmetrie C_{2v} , das die siebente Koordinationsstelle auf einer Flächenmitte besitzt. Als Beispiele, in denen dies realisiert ist, seien K_2TaF_7 und K_2NbF_7 angeführt. Zu dieser Struktur kommt man durch folgende 3 Hybridisierungen: d^4sp^2 , d^4p^3 und d^5p^2 . Da aber der in Frage stehende Cyanokomplex unter Beachtung des gefundenen μ_{eff}

1,75 B.M. (entspricht einem ungepaarten Elektron) bei einer Koordinationszahl von 7 die Hybridisierung d^3sp^3 aufweisen muß:



entfällt das Antiprisma.

Man kennt nun zwei weitere Strukturen. Einmal den Oktaeder, auf dessen einer Flächenmitte sich die siebente Koordinationsstelle befindet. Er wird durch die beiden Hybridisierungen d^5sp und d^3sp^3 realisiert und tritt bei seltenen Erdenoxiden, speziell beim La_2O_3 , auf. Hierbei wird nach PAULING (101) ein vernetztes Gitter mit Brückensauerstoffatomen gebildet.

Zum anderen ist es die pentagonale Bipyramide, die die Hybridisierung d^3sp^3 besitzt und in den beiden Ionen UF_7^{-3} und ZrF_7^{-3} von ZACHARIASSEN (102) als Struktur nachgewiesen werden konnte. Dabei sind in dem Gitter in sich abgeschlossene Ionengruppen vorhanden.

Aus dem Dargelegten ist zu ersehen, daß beiden Strukturen die d^3sp^3 -Hybridisierung gemeinsam ist, jedoch bietet sich anhand der mitgeteilten Beispiele eine Unterscheidungsmöglichkeit an.

Erstere Struktur tritt bei Substanzen auf, die ein vernetztes Gitter - beim La_2O_3 fungieren Sauerstoffatome als Brückenatome - aufweisen.

Hingegen ist letztere auf solche mit abgeschlossenen Ionengruppen beschränkt. So zum Beispiel UF_7^{-3} . Da das $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{-4}$ -Ion auch eine solche Ionengruppe darstellt, ist

es durchaus sinnvoll, zur Interpretation der gefundenen Meßresultate die Symmetrie der pentagonalen Bipyramide heranzuziehen. Abb. 37 zeigt dafür nun die Aufspaltung im Ligandenfeld der Symmetrie D_{5h} nach dem Einelektronenschema.

Hier ist der Grundzustand e_1'' nur zweifach entartet und die Separation zum Zustand e_2 ist größer als die Spinpaarungsenergie von 45 Kcal. Dies führt zur Existenz eines ungepaarten Elektrons, das mit dem Untersuchungsbefund von 1,75 B.M. übereinstimmt. Die Zustände e_2 und a_1'' werden von den Ligandenelektronen besetzt.

Daraus gehen nun die drei folgenden Zustände mit ihrer jeweiligen Konfiguration hervor:

$$\begin{aligned} & (e_1'')^3 \\ & (e_1'')^2 \cdot e_2' \\ & (e_1'') \cdot (e_2')^2 \end{aligned}$$

Somit resultieren die folgenden beiden Ligandenfeldbanden:

$$1. \quad (e_1'')^3 \longrightarrow (e_1'')^2 e_2'$$

$$2. \quad \longrightarrow (e_1'')^2 e_2$$

Übergang Nr. 1 ist ein Dublett-Quartett-Übergang und Nr. 2 ein solcher von Dublett zu Dublett.

Daraus ist zu ersehen, daß Nr. 1 eine Interkombinationsbande darstellt, und daher wird als Zuordnung für die in Reflexion gefundenen beiden langwelligen Banden vorgeschlagen:

$$\begin{array}{lll} 1. & 12500 \text{ cm}^{-1} & : \quad 2 \longrightarrow 4 \\ 2. & 15860 \text{ cm}^{-1} & : \quad 2 \longrightarrow 2 \end{array}$$

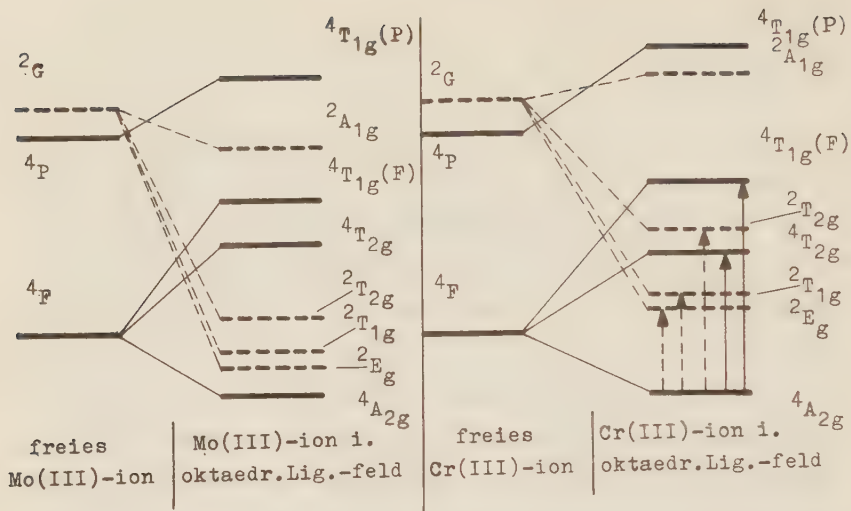
2. Spektren

Wenn ein Zentralion mit mehreren Liganden zu einer Komplexverbindung zusammengefügt wird, so gerät es unter den Einfluß des von den Liganden erzeugten elektrischen Feldes. Das führt zur Veränderung seiner Elektronenhülle und somit zu einer Veränderung des Termsystems des ursprünglichen freien Ions.

Eine solche Termveränderung in einem Ligandenfeld von oktaedrischer Symmetrie für Cr^{+3} - und Mo^{+3} -Ionen zeigt Abb. 38. Hier sind die möglichen Übergänge von dem Grundterm ${}^4\text{A}_{2g}$ durch Pfeile angedeutet. Die zwei ausgezogenen Pfeile entsprechen den Banden, die durch Quartett-Quartett-Übergänge zustande kommen. Theoretisch ist natürlich noch ein dritter solcher Übergang möglich (${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$), der jedoch im kurzwelligen Spektralgebiet liegt und bei der überwiegenden Mehrzahl der oktaedrischen d^3 -Komplexe von den intensiven Ligandenbanden verdeckt wird. Lediglich beim $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$ -Ion ist er gut zu erkennen.

Diese Übergänge sind für den kugelsymmetrischen Fall verboten, da es sich um solche zwischen Zuständen gerader Parität handelt, denn es sind Übergänge von d-Elektronen ($\sim 1 = 2 \sim 2 = \text{gerade}$). Das erklärt ihre relativ geringe Intensität.

Mit einem gestrichelten Pfeil sind die Quartett-Dublett-Übergänge gekennzeichnet. Es sind dies die Laporte-verbotenen Übergänge, da deren Übergang zwischen Termen verschiedener Multiplizität stattfindet. Ihre Intensität ist gegenüber den Quartett-Quartett-Banden noch wesentlich schwächer.



Zuordnung:

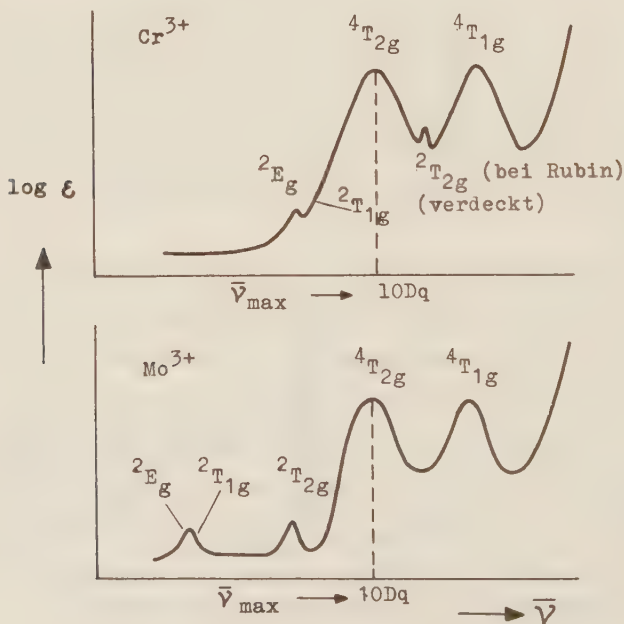
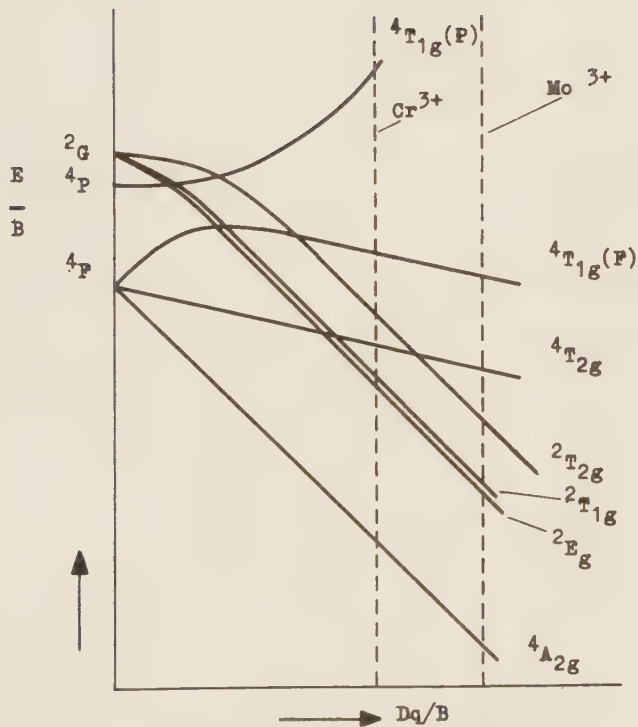


Abb. 38



TANABE-SUGANO-Diagramm für
oktaedrische d^3 -Komplexe

Abb. 39

Maxima und Intensitäten der Spektren

Verbindung	Absorption			Reflexion	
	m/u	cm ⁻¹	log ε	m/u	cm ⁻¹
K ₃ [MoCl ₆]				1055 1030 680 520 420	9470 9700 14705 19230 23810
(NH ₄) ₂ [MoCl ₅ OH ₂]				1040 680 505 405	9615 14705 19800 24690
(NH ₄) ₂ [MoBr ₅ OH ₂]				1060 700 545 450	9430 14285 18348 22220
K ₃ [Mo(SCN) ₆]·4H ₂ O	990 830 320 245	10100 12050 31250 40800	-0,68 +0,03 4,26 4,87	1010 830 325	9900 12050 30770
K ₃ [Cr(SCN) ₆]·4H ₂ O	765 750 560 415 305 235	13080 13330 17850 24100 32780 42550	-0,04 -0,14 +2,23 2,14 4,39 4,43		
K ₄ [Mo(CN) ₇]·2H ₂ O				800 630 405 (380) 325	12500 15870 24690 (26315) 30770
[Mo(Aca) ₃]	425 385 280	23530 25970 35710	3,60 3,86 4,48	1170 460 385 278	8540 21740 25970 35970
[Mo(AcaF ₃) ₃]	(455) 405 285	(21980) 24690 35087	3,50 3,72 4,31	460 405 290	21740 24690 34480
[Mo(BA) ₃]	510 430 310 255	19607 23255 32050 39215	3,69 3,93 4,65 4,42	1220 560 (440) 320	8190 17850 22720 31250

Verbindung	Absorption			Reflexion	
	m/u	cm ⁻¹	log ε	m/u	cm ⁻¹
[Mo(TTA) ₃]	560	17850	3,76	590	16950
	460	21740	4,26	475	21050
	340	29410	4,77	345	28985
	285	35085	4,29		
[MoCl ₄ Dipy] (Dipy · H) 1. Fr.				1320	7570
				1100	9090
				(840)	(11900)
				(720)	(13880)
				530	18860
				380	26315
[MoCl ₄ Dipy] (Dipy · H) 2. Fr.				305	32780
				1320	7570
				1100	9090
				(840)	(11900)
				(720)	(13880)
				530	18860
[Cr(Aca) ₃]				380	26315
				305	32780
				1180	8470
				555	18018
α,α'-Dipyridyl				390	25640
				335	29850
AcaH (1)	280	35710	3,98	1340	7460
				1140	8770
AcaF ₃ H(1)	284	35210	4,02		
BAH (2)	310		4,15		
	250		3,66		
TTAH (3)	326		4,10		

Anmerkung:

(1): wurde von CALVIN (67), (2): wurde von LOWRY (124) und (3): wurde von LARSEN (125) gemessen. Die eingeklammerten Meßwerte sind solche von Inflektionen.

Die Zuordnung der Terme zu den im Spektrum von Cr(III)- und Mo(III)-Komplexen auftretenden Banden geht aus Abb. 38 hervor, wobei letztere die Zuordnung im langwelligen Teil nach JÖRGENSEN (103) hat.

Eine quantitative Aussage über die Größe der Aufspaltung im Ligandenfeld gestattet der Feldstärkeparameter D_q . Die Ermittlung seines Wertes für oktaedrische d^3 -Komplexe ist sehr einfach, da bei diesen der Schwerpunkt der langwelligen spinerlaubten Bande bei $10 D_q$ liegt; denn per definitionem wird die Separation bei oktaedrischen d^3 -Komplexen in d_g - und d_g -Zustände gleich $10 D_q$ gesetzt.

Das Diagramm von TANABE und SUGANO (Abb. 39) liefert eine gemeinsame Übersicht über die energetischen Verhältnisse in den Spektren bei Cr(III)- und Mo(III)-komplexen. Hier ist als Maß für die Stärke des Feldes D_q/B aufgetragen.

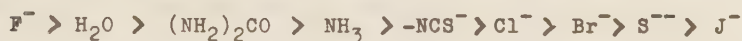
B ist eine Größe, die sich in bestimmter Weise als Linearkombination von SLATER-Integralen ergibt und von RACAH (104) eingeführt wurde und die Größe der Elektronenwechselwirkung angibt.

B ist nun mit einer weiteren Größe β über die nachstehende Beziehung verbunden:

$$\beta = \frac{B_{\text{Komplex}}}{B_{\text{Zentralion}}}$$

β ist dabei ein Maß der Elektronendelokalisierung, die wiederum mit der Kovalenz in Zusammenhang steht.

Ordnet man die Liganden bei gleichbleibenden Zentralion - wobei $B_{\text{Zentralion}}$ eine Konstante wird - nach ihren B -Werten, so ergibt eine Reihe, die sogenannte nephelauxetische Serie von JÖRGENSEN und SCHÄFFER (105, 106, 107):



Je kleiner B wird, umso größer wird der kovalente Bindungsanteil. Da aber obige Ligandenreihe für ein konstant gehaltenes Zentralion aufgestellt wurde, kann somit für Verhältnissbetrachtungen an Stelle von B auch B_{Komplex} verwandt werden, dessen Abnahme ebenfalls ein Anwachsen der Kovalenz anzeigt.

Die B_{Komplex} -Werte für die beiden nachstehend aufgeführten Terme lassen sich im Rahmen der Näherung des starken Feldes (nur Diagonalelemente) wie folgt ermitteln:

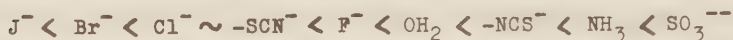
$$\begin{aligned} 2E_g & : \bar{V}_{2E_g} = 9B + 3C \\ & B_{2E_g} = \frac{\bar{V}_{2E_g}}{21} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2T_{2g} & : \bar{V}_{2T_{2g}} = 15B + 5C \quad \text{wobei stets:} \\ & C = 4B \\ & B_{2T_{2g}} = \frac{\bar{V}_{2T_{2g}}}{35} \end{aligned}$$

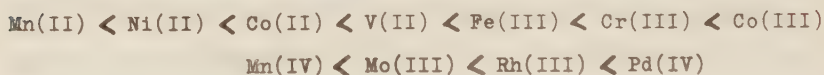
Der B -Wert für Chrom(III) ist nun größer als für Molybdän(III) ($B_{\text{Cr(III)}} = 0,918 \text{ Kk}$; $B_{\text{Mo(III)}} = 0,61 \text{ Kk}$), hingegen nehmen die

Dq-Werte zu (siehe spektrochemische Serie der Zentralionen), das sofort erklärt, daß im TANABE-SUGANO-Diagramm die Übergänge der Mo(III)-verbindungen bei größeren Werten von Dq/B liegen als die der Cr(III)-verbindungen.

Ordnet man bei gleichbleibenden Zentralion die Dq-Werte für die einzelnen Komplexsalze, so resultiert hier ebenfalls eine Reihe der Liganden:



Diese stellt die bereits von TSUCHIDA (108) aufgestellte spektrochemische Serie dar. Für die Zentralionen - bei gleichen Liganden - lautet die entsprechende Reihe:



Auf die Spektren der d^3 -Komplexe angewandt bedeutet dies, daß bei einem Übergang von einem Komplex zu einem anderen mit höherem Dq-Wert - bei gleichbleibenden Zentralion - die Quartett-Quartett-Übergänge nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden und vice versa.

Für oktaedrische Komplexe mit verschiedenen Liganden kann die Regel der mittleren Umgebung von JÖRGENSEN (109) herangezogen werden:

$$\bar{\nu} (MA_nB_{6-n}) = \frac{n}{6} \bar{\nu} (MA_6) + \frac{6-n}{6} \bar{\nu} (MB_6)$$

die lediglich eine Mittelwertbildung darstellt.

Da bei den oktaedrischen d^3 -Komplexen sich die langwellige spinerlaubte Bande bei $\bar{\nu} = 10Dq$ befindet, gestattet diese Beziehung die Abschätzung des Dq -Wertes für gemischte Komplexe.

Dq kann nun als Produkt von zwei Funktionen beschrieben werden:

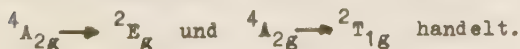
$$Dq = f(\text{Ligand}) \cdot g(\text{Zentralion})$$

Dabei ist die außergewöhnliche Eigenschaft zu beachten, daß eine Funktion von zwei Funktionen hier in ein Produkt von zwei Funktionen mit je einer Variablen separiert werden kann.

Für ein gleichbleibendes Zentralion wird $g(\text{Zentralion})$ eine Konstante und für Wasser setzt man $f(\text{Ligand}) = 1$. Damit erhält man dann die Zahlenwerte der spektrochemischen Serie nicht in Dq -Werten sondern in Prozentangaben bezüglich Wasser als Liganden.

Aufgrund des Dargelegten kann nun für die Spektren von $K_3[MoCl_6]$, $(NH_4)_2[MoCl_5OH_2]$ und $(NH_4)_2[MoBr_5OH_2]$ die nachstehende Zuordnung vorgenommen werden. Dabei bedeuten die eingeklammerten Werte Angaben von JÖRGENSEN (103), wie sie früher für das sichtbare Spektralgebiet von HARTMANN und SCHMIDT (10) und unlängst für den langwelligsten Teil des Spektrums von JÖRGENSEN (110, 111) gefunden wurden.

Es konnte nun eine Aufspaltung der langwelligsten Interkombinationsbande bei $K_3[MoCl_6]$ festgestellt werden. Hier ist zu vermuten, daß es sich um die beiden Übergänge



$K_3[MoCl_6]$

$^2E_g ; ^2T_{1g}$		$^2T_{2g}$		$^4T_{2g}$		$^4T_{1g}$	
m/u	cm ⁻¹	m/u	cm ⁻¹	m/u	cm ⁻¹	m/u	cm ⁻¹
1055 1030	9470 9700	680	14705	520	19230	420	23810
(1035)	(9700)	(676)	(14800)	(522)	(19200)	(418)	(23900)

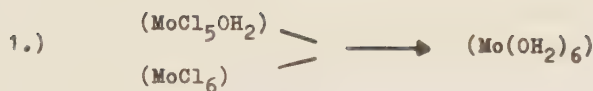
$(NH_4)_2[MoCl_5OH_2]$

1040	9615	680	14705	505	19800	405	24690
(1050)	(9500)	(678)	(14750)	(506)	(19800)	(406)	(24600)

$(NH_4)_2[MoBr_5OH_2]$

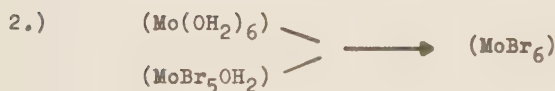
1060	9430	760	14285	545	18348	450	22220
------	------	-----	-------	-----	-------	-----	-------

Um die spektrochemische Serie zu bekommen, wird nach der Regel der mittleren Umgebung verfahren - wobei angenommen wird, daß die beiden Monoaquopentahalogenosalze oktaedrische Mikrosymmetrie besitzen - das jeweils für den $^4T_{2g}$ - Term geschieht:



$$\bar{\nu}_{\text{Mo}(\text{OH}_2)_6} = 22650 \text{ cm}^{-1}$$

=====



$$\bar{\nu}_{\text{MoBr}_6} = 17490 \text{ cm}^{-1}$$

=====

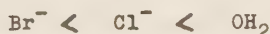
3.) Gemessen wurde für K_3MoCl_6 :

$$\bar{\nu}_{\text{MoCl}_6} = 19230 \text{ cm}^{-1}$$

=====

Daraus folgt nach dem Dq-Wert geordnet:

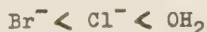
$$1749 < 1923 < 2265$$



Damit ist gezeigt, daß erwartungsgemäß die spektrochemische Reihe bei den Molybdän(III)-verbindungen ihre Gültigkeit hat.

Um dies auch in quantitativer Hinsicht zu prüfen, wird in der bereits mitgeteilten Gleichung $f(\text{Ligand}) = f(\text{OH}_2) = 1$ gesetzt. Dann ergibt sich:

$$77 < 84 < 100$$



Die entsprechenden Werte der Literatur (103) lauten: 76, 80, 100.

Somit ist diese Serie beim dreiwertigen Molybdän auch in quantitativer Hinsicht gut erfüllt.

Für das $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ wird nun folgende Zuordnung des Absorptionsspektrums vorgenommen:

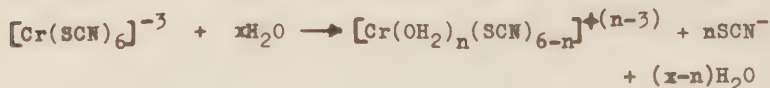
2E_g		${}^4T_{2g}$		${}^4T_{1g}$		Inn.Lig.-bande		Charge-Transf.	
m μ	cm ⁻¹	m μ	cm ⁻¹	m μ	cm ⁻¹	m μ	cm ⁻¹	m μ	cm ⁻¹
765	13080	560	17850	415	24100	305	32780	235	42550
750	13330								
		<u>564</u>	<u>17700</u>	<u>420</u>	<u>23800</u>	<u>309</u>	<u>32400</u>	<u>234</u>	<u>42700</u>

Die unterstrichenen Meßwerte sind der Tabelle von JÖRGENSEN (112) entnommen worden.

SCHLÄFER und PORTER (113) haben ebenfalls die Interkombinationsbande in Absorption bei $\bar{\nu} = 13020 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Die gleichen Autoren (114) fanden durch Phosphoreszenzmessungen für den O-O-Übergang des 2E_g -Zustandes einen Wert von $\bar{\nu} = 12850 \text{ cm}^{-1}$.

Daraus ist zu ersehen, daß die Messungen der vorgenannten Autoren die Doppelstruktur des 2E_g -Zustandes nicht ergeben haben.

Des weiteren wurde dieses Spektrum auch in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Dabei zeigte sich eine Erniedrigung der beiden Quartett-Banden und ein Verschwinden der Interkombinationsbande. Dies läßt auf eine Aquotisierung des Komplexions gemäß:



schliessen.

Für das erhaltene Spektrum von $K_3[Mo(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ soll nun eine Zuordnung der Terme über die B-Werte versucht werden. NYHOLM und LEWIS (99) haben inzwischen ebenfalls diese Verbindung spektralphotometrisch vermessen, jedoch fanden sie nicht die Bande bei 990 m/ μ , die in Reflexion bei 1010 m/ μ sich befindet. Wie aus Abb. 21 zu ersehen ist, können die beiden Banden $^4T_{2g}$ und $^4T_{1g}$ hier nicht festgestellt werden, hingegen ist dies beim $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ -Ion möglich. In beiden Fällen liegt jedoch die innere Ligandenbande fast an der gleichen Stelle (320 m/ μ für die Mo(III)- und 305 m/ μ für die Cr(III)-verbindung).

Dieser zunächst widersprüchlich erscheinende Befund findet seine Erklärung, wenn man die Verhältnisse bei diesen Komplexsalzen etwas näher betrachtet.

So fanden bereits SEEL und Mitarbeiter (115), daß im Chrom(III)-hexarhodanoion die Bindung des Chromions an die Rhodanogruppe über den Stickstoff erfolgt. Diese Art der Bindung wird aber auch durch die spektrochemische Serie bestätigt:



Denn vergleicht man die Spektren verschiedener Chrom(III)-Komplexsalze unter dem Gesichtspunkt der spektrochemischen Verschiebung im Sinne der obigen Reihe, so ist die Cr-N-Bindung ganz offensichtlich vorhanden, bzw. es liegt somit im $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ keine Cr-S-Bindung vor.

Beim Übergang zum Molybdän wird nun aufgrund der spektrochemischen Serie der Kationen eine Verschiebung der beiden Quartett-Banden gegenüber dem Chrom nach kürzeren Wellenlängen

eintreten.

Würde nun die Rhodanogruppe in dem Molybdän(III)-Komplexsalz über den Schwefel mit dem Molybdänion verbunden sein, so müßte das Spektrum bezüglich der Lage der beiden Quartett-Banden nach der spektrochemischen Reihe der Liganden mit dem des Hexachlorokomplexes vergleichbar sein, das heißt, es müßte zumindest die Bande, die dem Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ entspricht, bei ca. $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ zu beobachten sein,

Dies ist jedoch nicht der Fall und dieser negative Befund zeigt, daß eine Mo-N-Bindung vorliegen muß. Denn eine solche Bindung bewirkt eine Verschiebung der in Frage stehenden beiden Quartett-Banden nach kürzeren Wellenlängen, wobei sie in den Wirkungsbereich der Ligandenbande kommen und von dieser verdeckt werden; wie es auch die experimentellen Befunde sowohl in Reflexion als auch in Absorption ergeben haben.

Diese Annahme wird auch durch die nephelauxetische Serie der Liganden und der Kationen gestützt. Nach der ersteren besitzt eine Bindung an ein N-Atom einen kleineren kovalenten Bindungsanteil als eine solche an ein S-Atom. Des weiteren lautet nach JÖRGENSEN (103) die entsprechende Serie für Kationen:



Das heißt aber nichts anderes, als daß Mo-Liganden-Bindungen weniger kovalent sind als solche beim Chrom(III), beziehungsweise das dreiwertige Molybdän bevorzugt gegenüber dem dreiwertigen Chrom Bindungen mit größerem ionischen Charakter.

Da nun im $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ die Bindung an den Stickstoff evident ist, muß sie auch nach dem Dargelegten für das $K_3[Mo(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ angenommen werden.

Daraus ergibt sich nun für die Zuordnung, daß die beiden Quartettbanden (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ und ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) in Wegfall kommen. Für die Zuordnung seien zunächst die B-Werte der spinerlaubten Banden von nachstehenden Chrom(III)-Komplexen mitgeteilt:

$B(Cr(OH_2)_6)$	=	725 cm^{-1}
$B(Cr(SCN)_6)$	=	570 cm^{-1}
$B(CrCl_6)$	=	510 cm^{-1}

Wie man daraus ersieht, wird die nephelauxetische Serie



streng eingehalten. Da nun beim $[Mo(SCN)_6]^{-3}$ -Ion die Quartettbanden entfallen, soll der 2E_g und der ${}^2T_{2g}$ -Zustand zugeordnet werden, deren B-Werte mit den entsprechenden vom Hexachlorokomplex $K_3[MoCl_6]$ ebenfalls den Gang der nephelauxetischen Serie aufweisen müssen.

Für den Komplex $K_3[MoCl_6]$ errechnen sich die beiden folgenden Werte:

B_2E_g	($MoCl_6$)	=	440 cm^{-1}
B_2T_{2g}	($MoCl_6$)	=	420 cm^{-1}

Für das $K_3[Mo(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ ergibt sich:

1) Bande bei $\lambda = 830 \text{ m}\mu$:

$$B_{2T_{2g}}(\text{Mo}(\text{SCN})_6) = 345 \text{ cm}^{-1}$$

2) Bande bei $\lambda = 990 \text{ m}\mu$:

$$B_{2E_g}(\text{Mo}(\text{SCN})_6) = 480 \text{ cm}^{-1}$$

Da nur im zweiten Fall die Bedingung

$$B(\text{Mo}(\text{SCN})_6) > B(\text{MoCl}_6)$$

erfüllt ist, muß die Zuordnung der Bande bei $\lambda = 830 \text{ m}\mu$ zunächst noch offen bleiben. Daß andererseits für die Bande bei $\lambda = 990 \text{ m}\mu$ (in Reflexion $\lambda = 1010 \text{ m}\mu$) die Zuordnung als E_{2g} -Zustand gerechtfertigt ist, zeigt auch eine quantitative Betrachtung:

$$\begin{array}{ccccccc} B(\text{Cr}(\text{SCN})_6) & : & B(\text{CrCl}_6) & = & B(\text{Mo}(\text{SCN})_6) & : & B(\text{MoCl}_6) \\ 570 & : & 510 & = & x & : & 440 \end{array}$$

errechnet sich ein Wert von:

$${}^2E_g : B(\text{Mo}(\text{SCN})_6) = 492 \text{ cm}^{-1}$$

Eine Klärung der noch offen gebliebenen Zuordnung der Bande bei $\lambda = 830 \text{ m}\mu$ kann vielleicht die Aufnahme des Reflexionsspektrums der wasserfreien Substanz erbringen. Zunächst kann nur vermutet werden, daß sie einem ${}^2T_{1g}$ -Zustand entspricht.

Die Diskussion des Spektrums des $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ siehe Kapitel VI.-1.

Die theoretische Behandlung der Spektren der Molybdän(III)-diketonkomplexe ist ungleich schwieriger, da hier durch die Komplexbildung ein Chelatring mit vagabundierenden π -Elektronen gebildet wird, die nun ihrerseits mit für die Absorptionsspektren in Betracht gezogen werden müssen. Dafür sprechen auch die im sichtbaren Teil des Spektralgebietes erhaltenen Banden mit ihren wesentlich höheren Intensitäten, als sie bei d-d-Übergängen zu erwarten wären.

Es gibt einen Versuch von PIPER und CARLIN (116) das Spektrum von Chrom(III)-acetylacetonat auf ligandenfeldtheoretischer Grundlage zu behandeln, der jedoch ein negatives Resultat erbrachte. Des weiteren versuchte BARNUM (117,118) mit einer Art MO-Theorie eine Interpretation. Ihm wurde jedoch von JÖRGENSEN (119) widersprochen, der nun seinerseits einen verbesserten Ansatz zur Behandlung dieser Spektren publizierte.

Nach JÖRGENSEN sind hier 5 Arten von Übergängen möglich:

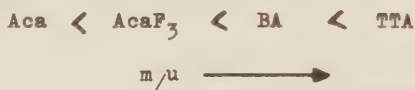
- 1 $\pi \longrightarrow \delta_5$
- 2 $\pi \longrightarrow \delta_3$
- 3 $\delta_5 \longrightarrow \pi^*$
- 4 $\delta_3 \longrightarrow \pi^*$
- 5 $\pi \longrightarrow \pi^*$

Unter δ_3 und δ_5 sind hier die d_{xy} bzw. d_{xz} -Zustände zu verstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit können nur die $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Übergänge eingeordnet werden:

Verbindung	$\pi \longrightarrow \pi^*$	
	m/u	cm^{-1}
$[Mo(AcAc)_3]$	280	35710
$[Mo(AcAc)_2]$	285	35087
$[Mo(BA)_3]$	310	32050
	255	39215
$[Mo(TTA)_3]$	340	29410

Dies geschieht an Hand der reinen Ligandenbanden (Seite 107). Des weiteren zeigt die Abbildung 27 eine Verschiebung der beiden Banden im sichtbaren Spektralgebiet nach Liganden geordnet:



Daraus ist zu ersehen, daß eine Verschiebung der beiden Banden mit steigendem Fluorgehalt nach längeren Wellenlängen eintritt. Dies wurde auch schon von Martell (67) an entsprechenden Cu-komplexen gefunden.

Die Bande im roten Spektralgebiet, wie sie bei $[\text{Cr}(\text{Aca})_3]$ ($\lambda = 1180 \text{ m}/\mu$) und $[\text{Mo}(\text{Aca})_3]$ ($\lambda = 1170 \text{ m}/\mu$) in Reflexion gefunden wurde, ist aller Wahrscheinlichkeit nach einer C-H-Schwingung zuzuordnen. Dies gilt auch für die beiden langwelligen Banden, wie sie beim reinen α, α' -Dipyridyl in Reflexion bei $\lambda = 1140 \text{ m}/\mu$ und $\lambda = 1340 \text{ m}/\mu$ erhalten wurden.

Abschließend sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, die Interkombinationsbanden bei diesen Diketonkomplexsalzen durch Lumineszenzmessungen zu ermitteln, wie sie von SCHLÄFER und PORTER (113, 114) durchgeführt wurden. Dies wäre ein Anknüpfungspunkt für weitergehende Untersuchungen.

VII. Experimenteller Anhang

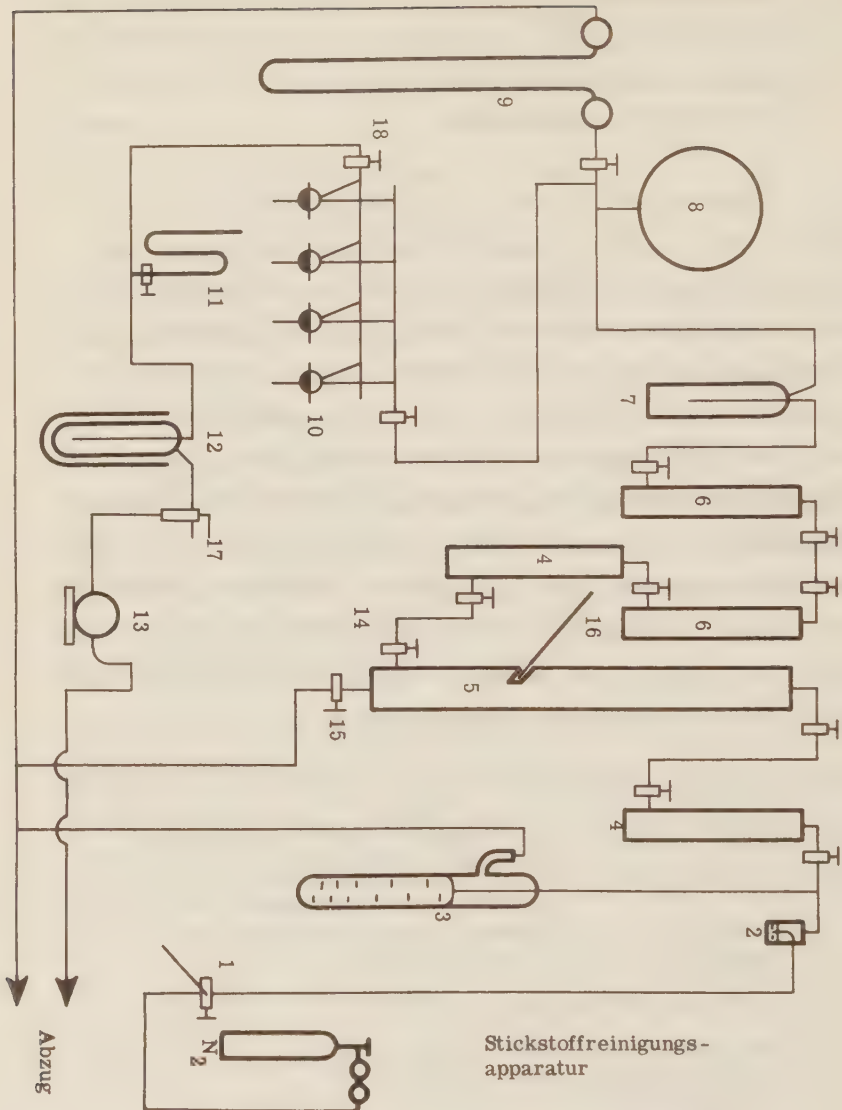
=====

1. Stickstoffreinigungsanlage

Als Ausgangsmaterial kommt Stickstoff vom Reinheitsgrad "reinst" (Fa. Knapsack, Griesheim) zur Anwendung. Dieser wird in der nachstehend beschriebenen Anlage einer Reinigung unterworfen. Letztere zerfällt dabei in zwei Hauptoperationen. So werden zunächst aus dem Stickstoff die letzten Spuren von Sauerstoff mit BTS-Katalysator (Fa. BASF, Ludwigshafen) entfernt. Daran schließt sich dann die Trocknung des Gases an, die mit Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid erfolgt. Diese Trocknung geschieht vor allem im Hinblick auf das Arbeiten mit extrem wasserfrei gemachten Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Dioxan. Das erklärt auch die zunächst widersprüchliche Tatsache, daß dieser so getrocknete Stickstoff recht häufig zu Arbeiten im wässrigen Medium herangezogen wird.

Eine Übersicht über die Reinigungsanlage vermittelt Abb. 40, die gleichzeitig deren Funktionsweise erkennen läßt. Dabei kommt der jeweiligen Position die nachstehende Bedeutung zu:

- 1 Dreiweghahn als Anschlußmöglichkeit für Wasserstoff zur Reduktion der Ronge-Turmfüllung.
- 2 Blasenähler gefüllt mit Paraffinöl
- 3 Quecksilberüberdruckventil ($H_{Hg} = 15 \text{ cm}$)
- 4 Trockenturm gefüllt mit KOH
- 5 RONGE-Turm (120) gefüllt mit BTS-Katalysator (121)



Stickstoffreinigungs-
apparatur

Abb. 40

- 6 Trockenturm, gefüllt mit P_2O_5
- 7 Auffanggefäß für im Gasstrom mitgerissenes P_2O_5
- 8 Gaspuffergefäß ($V = 6L$), das bei Gasentnahme aus der Apparatur einen gewissen Ausgleich bewirkt.
- 9 Offenes Manometer zur Messung des in der Apparatur vorhandenen Druckes
- 10 Hahnleiste, die mit 4 Zweiweghähnen versehen ist
- 11 Manometer
- 12 Kühlfalle, die mit flüssiger Luft beschickt wird
- 13 Ölpumpe
- 14,15,18 Hähne
- 16 Thermometer
- 17 Belüftungshahn für die Ölpumpe (Schiffscher Hahn)

Dabei sind die einzelnen Teile der Anlage - um diese etwas flexibel zu halten - über PVC-Schlauchstücke miteinander verbunden. Die verbindenden Glasrohre haben dabei einen inneren Durchmesser von ca. 0,8 cm.

Alle Glashähne sind NORMAG-Hohlschliffhähne, da sie hinsichtlich von Bruchfestigkeit und Dichtigkeit sehr gute Eigenschaften aufweisen.

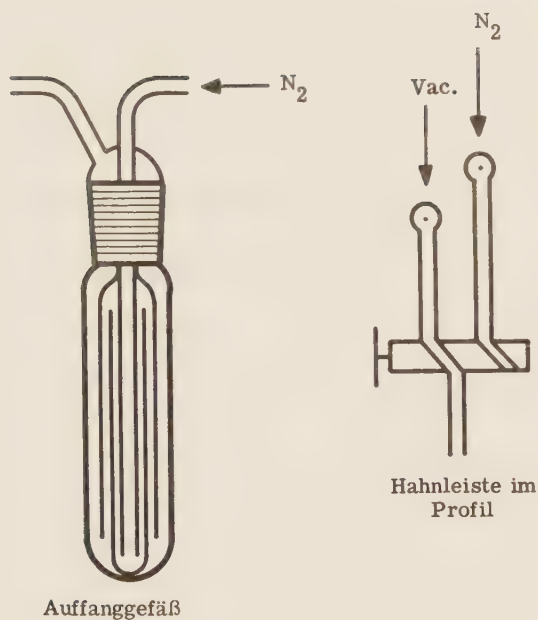
Große Glasschliffe, wie sie an den Trockentürmen vorhanden sind, werden mit Pizein abgedichtet. Dies erweist sich insofern als zweckmäßig, da der Stickstoff in der Apparatur unter einem Überdruck von 15 cm Hg steht. Wenn hierbei die Schliffe nur mit Schliffett versehen sind, so werden sie durch den großen Überdruck gelüftet, das auch durch das Anbringen von Spiralfedern nicht verhindert werden kann.

Das Phosphorpentoxid der beiden Trockentürme wird, um ein Verstopfen zu vermeiden, mit Bimssteinstücken aufgelockert. Bei der Füllung der KOH-Trockentürme gelangt KOH in Pillenform zur Anwendung.

Das Auffanggefäß für im Gasstrom mitgerissenes P_2O_5 wird durch Abb. 41 ausführlich wiedergegeben. Dabei ist das innerste Rohr locker mit Glaswolle ausgefüllt.

Die Entnahme des Stickstoffs aus der Apparatur geschieht über die Hahnleiste (Abb. 40). Zu diesem Zweck wird das betreffende Schlenkgefäß mit einem Schlauch an einem Zweiweghahn der Hahnleiste angeschlossen. Zunächst wird das Gefäß evacuirt, indem der Zweiweghahn zur Vacuumleitung hin geöffnet wird (Abb. 41). Darauf wird durch Umschalten auf die N_2 -Leitung Stickstoff eingelassen. Um das Gefäß quantitativ mit Stickstoff zu füllen, wird es noch drei bis viermal wiederholt. Dieser ganze Vorgang wird nach HERZOG (122) abkürzenderweise als Securieren bezeichnet. Als Verbindungsschlauch (Abb. 41), der an der Hahnleiste fixiert ist, wird vacuumfester PVC-Schlauch (Nr. 1) verwandt, der am freien Ende ein Stück Glasrohr (Nr. 2) mit einem kurzen Stück Gummivacuumschlauch (Nr. 3) besitzt. An letzteres können dann die zu securierenden Gefäße ohne große Mühe angeschlossen werden.

Enthält jedoch ein solches Gefäß noch eine pulverförmige Substanz, so besteht beim Evacuieren die Gefahr, daß diese dabei in den Verbindungsschlauch hineinstäubt und ihn verschmutzt. Um es zu unterbinden, wird noch ein Frittenzwischenstück (Nr. 4)



Verbindungsschlauch mit Frittenzwischenstück

Abb. 41

(G-1) mit einem Stück Vacuumschlauch (Nr. 5) angeschlossen. Wird ein bereits mit Stickstoff gefülltes Schlenkgefäß an die Hahnleiste angeschlossen, so ist natürlich zunächst der Verbindungsschlauch zu securieren, ehe der Hahn des Schlenkgefäßes geöffnet wird.

Die Reduktion des BTS-Katalysators mit Wasserstoff wird entgegen der BASF-Vorschrift (121), die maximal 150°C angibt, bei 170° vorgenommen. Diese Temperatur erwies sich als geeigneter. Dabei bleibt Hahn Nr. 14 (Abb. 40) geschlossen und über Hahn Nr. 15 entweicht der Wasserstoff. Nach beendeter Reduktion wird mit Stickstoff nachgespült und dann Nr. 15 angeschlossen. Nun wird über die Hahnleiste (Kurzschließen zweier Hähne mit einem Schlauch) die Anlage bis zu Hahn Nr. 14 ausgepumpt. Darauf wird über Nr. 14 Stickstoff eingelassen, wobei zuvor der Vacuumhahn Nr. 18 geschlossen wird. Dies wird mehrfach wiederholt bis die ganze Anlage mit sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt ist.

2. Reinigung der Lösungsmittel

Da die untersuchten Verbindungen zum überwiegenden Teil Sauerstoff gegenüber äußerst empfindlich sind, müssen die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel von Spuren gelöst und teilweise auch peroxidischen Sauerstoff befreit werden. Bei organischen Solvensien, die zur Umkristallisation herangezogen werden, ist zusätzlich das Wasser quantitativ zu entfernen.

a) Für präparative Zwecke

Bei Äthanol, Methanol und Wasser wird die Methode des Auskochens unter Stickstoff angewandt. Dies geschieht in einem Dreihalskolben (Abb. 42), der mit einem Rückflußkühler (Nr.3) Hahn-T-stück und Blasenähler versehen ist. Zunächst wird das Ganze kurz über Hahn 1 securiert und anschließend mehrere Stunden unter Durchleiten von Stickstoff am Rückfluß erhitzt, wobei letzterer über Hahn 2 bzw. den Blasenähler entweicht. Nach dem Abkühlen wird der Rückflußkühler gegen einen Stopfen ausgetauscht.

Um das Lösungsmittel gut abfüllen zu können, wird das Einleitungsrohr (Abb. 42) über ein Stück PVC-Schlauch (Nr.4) mit einem Glasrohr (Nr. 5) verbunden, das einen Schliff trägt. An letzteren kann dann ein Schlenkgefäß angeschlossen werden. Nachdem über Hahn Nr. 6 bis zum Hahn Nr. 7 das Ganze securiert worden ist, wird Nr. 7 geöffnet und das Lösungsmittel in das Schlenkgefäß hineingedrückt, wobei die Stickstoffzufuhr über Hahn Nr. 8 stattfindet.

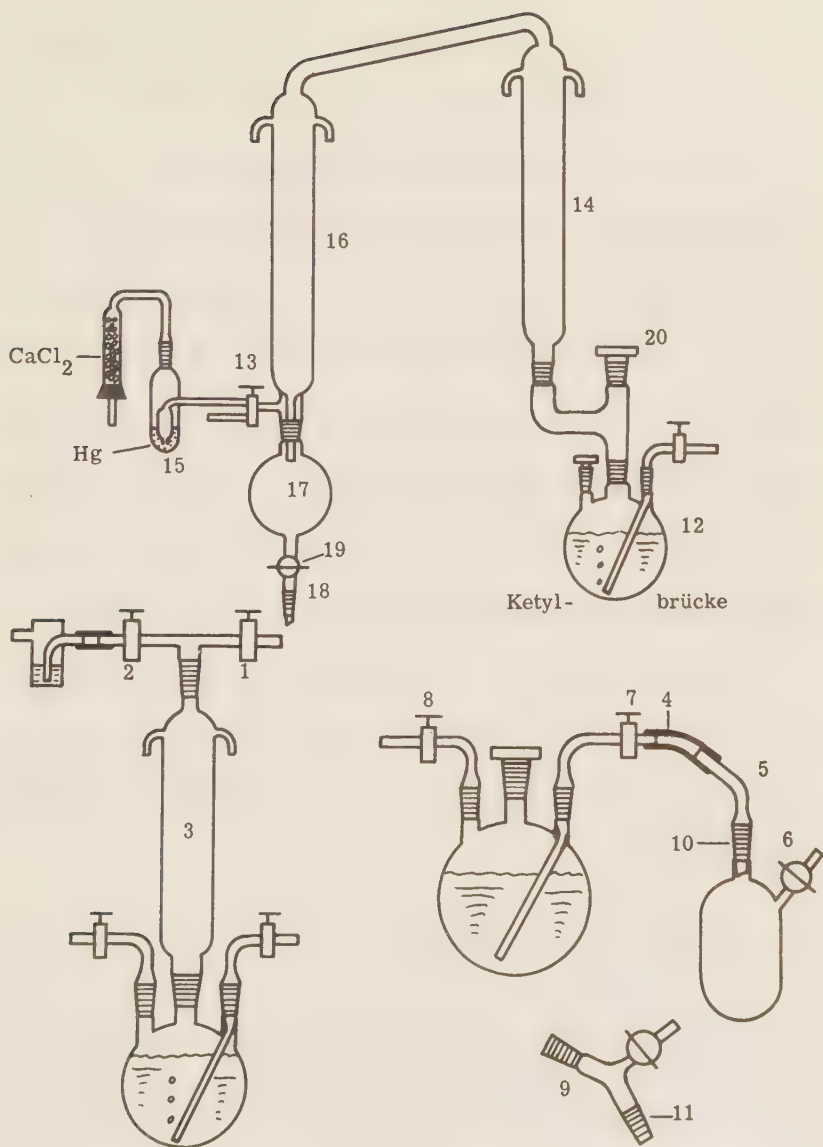
Besteht jedoch die Aufgabe, Lösungsmittel in ein Schlenkgefäß einzugeben, das bereits ein anderes Solvenz enthält, so wird an dem Schliff (Nr. 10) des Glasrohres ein Hahndoppelschliffstück (Nr. 9) angebracht, das bei 11 mit einer Schliffkappe verschlossen ist. Über den Hahn dieses Doppelschliffstückes wird nun das Ganze securiert. Jetzt erst kann das Schlenkgefäß angeschlossen werden, indem die Kappe an Schliff Nr. 11 gegen das Gefäß ausgewechselt wird. Das Überführen des Lösungsmittels erfolgt dann wie oben beschrieben.

Bei Solvenzien wie Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Diäthyläther und n-Hexan erweist es sich als notwendig, auch das in ihnen befindliche Wasser zu entfernen. Außerdem ist es bei einem Großteil dieser Lösungsmittel schwierig, durch bloßes Auskochen den störenden Sauerstoff zu entfernen, da er teilweise in peroxidischer Form gebunden vorliegt. Hier wird nun die Ketylreinigung (123) herangezogen. Sie wird bei den Anforderungen gerecht, indem die aus Natrium und Benzophenon gebildete Ketylverbindung äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser ist. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht in ihrer guten Kontrollierbarkeit, die sich in dem Farbumschlag von gelb nach tiefdunkelblau gemäß der Umsatzgleichung



bekundet.

Zunächst werden die genannten Lösungsmittel - verwendet werden solche vom Reinheitsgrad p.a. bzw. für Chromatographie - durch Stehen über Natriumdraht vorgetrocknet. Darauf wird das jeweilige Solvenz in den Dreihalskolben (Abb. 42) - Fassungsvermögen 1 l - Nr. 12 gebracht, mit mehreren Scheiben frisch-geschnittenen Natrium sowie 5-8g Benzophenon versetzt, und die Ketylbrücke über den Zweiweghahn (Nr. 13) securiert. Anschlies-send wird mehrere Stunden am Rückfluß (Nr. 14) erhitzt bis die Lösung tiefdunkelblau geworden ist. Dies geschieht unter Durchleiten von Stickstoff, der über das Überdruckventil - gefüllt mit Quecksilber - entweicht. Bei Bedarf kann jetzt



Reinigung der Lösungsmittel und Abfüllung

Abb. 42

das Solvenz, unter Verwendung des absteigenden Kühlers (Nr.16) in die Vorlage (Nr. 17) destilliert werden, aus der es über Hahn Nr. 19 in ein an Schliff Nr. 18 angeschlossenes, securiertes Schlenkgefäß gedrückt werden kann.

In dieser Art und Weise kann mit Diäthyläther und Tetrahydrofuran verfahren werden. Bei Dioxan genügt das Stehenlassen über Natriumdraht als Vortrocknung nicht. Es muß einer normalen Destillation über Natrium, der ein mehrstündiges Erhitzen am Rückfluß vorausgeht, unterworfen werden, ehe es zur beschriebenen Ketylreinigung kommt.

Bei Benzol ist es zweckmäßig an Stelle von Natrium das bei niedrigerer Temperatur schmelzende Kalium zu verwenden, da mit ersterem sich die Ketylverbindung nur sehr zögernd bildet. Das Gleiche gilt auch für n-Hexan. Allerdings erhält man hier nicht die dunkelfarbene Ketylösung, sondern nur eine blaue Suspension.

Ist das Lösungsmittel in der Apparatur weitgehend abdestilliert worden, so kann weiteres mit einem Tropftrichter (Abb.43) zugegeben werden. Dabei wird der Stopfen (Nr. 20) gegen diesen ausgetauscht und das Solvenz kann in den Dreihalskolben hineingezogen werden.

b) Für spektralanalytische Zwecke

Das ketylgereinigte Tetrahydrofuran besitzt noch nicht den erforderlichen Reinheitsgrad, um als Lösungsmittel für spektroskopische Zwecke bei sehr sauerstoffempfindlichen Substanzen Verwendung zu finden. So enthält es noch etwas gelöstes

Hahnfett. Auch die allergeringsten Spuren von Sauerstoff würden bei der Aufnahme der Spektren erheblich stören, da die Lösungen der zu untersuchenden Substanzen teilweise von sehr geringer Konzentration sind ($20 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ Lösung). Daher wird das THF einer Feinreinigung in einem geschlossenen Doppelschlenkrohr unterzogen, wie sie von KÖNIG (68) beschrieben wurde. Jedoch wird hierbei $[\text{Mo}(\text{TTA})_3]$ als Feinreinigungsmittel verwandt. Es wurde auch versucht, Methanol auf diese Art zu reinigen. Dabei wurde es in das mit flüssiger Luft gekühlte Doppelschlenkrohr hineingezogen. Nach dem Abschmelzen des Glassystems wurde das erstarrte Methanol auf Zimmertemperatur erwärmt. Dies hatte eine beträchtliche Ausdehnung des Lösungsmittels zur Folge, das zur Sprengung des Gefäßes führte. Somit ist es nicht möglich, Methanol als Solvenz bei spektralanalytischen Untersuchungen von sehr sauerstoffempfindlichen Substanzen zu verwenden.

3. Einzelne Operationen unter Stickstoff

Um ein Eindringen von Luft in die Gefäße bzw. zusammengesetzten Glassysteme zu verhindern, befindet sich in ihnen Stickstoff von ca. 15 cm Hg Überdruck. An Schliffverbindungen kommen dabei solche vom Typ NS 14,5 und NS 29 zur Anwendung. Diese Schliffe werden mit Spiralfedern gesichert, die an den an der äußeren Glaswand befindlichen Glashäkchen angebracht werden.

Das Zusammenfügen von zwei Glaselementen, die vorher securiert

wurden, erfolgt stets unter Ausströmen von Stickstoff aus den beiden betreffenden Schliffstücken, die miteinander verbunden werden sollen.

a) Filtration

Schlenkgefäß (Nr. 1 in Abb. 43), Frittengefäß, Y-Schliffstück (Nr. 12) und Tropftrichter, der bereits die Waschflüssigkeit enthält, werden miteinander verbunden und an einem Schlenkreuz (Nr. 10) befestigt, das sich mit Kreuzmuffen an einem Doppelstativ (Nr. 10) befindet, wodurch seine freie Drehbarkeit bewirkt wird. Das Ganze wird securiert, wobei Schliff Nr. 11 mit einer Schliffkappe verschlossen ist. Darauf wird diese Schliffkappe gegen das Schlenkgefäß ausgetauscht, welches die Lösung mit dem Niederschlag enthält. Durch Drehen des Schlenkreuzes bringt man die zu filtrierende Lösung nach und nach auf die Fritte, wobei man über Hahn Nr. 6 ein schwaches Vacuum anlegt und über Hahn Nr. 14 Stickstoff einläßt, während Hahn Nr. 7 geöffnet ist. Nachdem so das Schlenkgefäß (Nr. 2) geleert worden ist, wird Hahn Nr. 5 zum Druckausgleich geöffnet, und über Hahn Nr. 4 die Waschflüssigkeit auf die Substanz gegeben. Dies geschieht in kleinen Mengen, die dann jedesmal über Hahn Nr. 7 abgezogen werden. Um die auf der Fritte befindliche Substanz in dem Waschsolvanz aufzuwirbeln, wird über Hahn Nr. 6 Stickstoff eingedrückt, Hahn Nr. 7 geöffnet und an Hahn Nr. 14 ein Vacuum angelegt. Dadurch drückt sich der Stickstoff von unten her durch die Fritte und reißt dabei den Niederschlag mit. Nach beendetem Waschen wird noch einige Zeit Stickstoff

Filtration

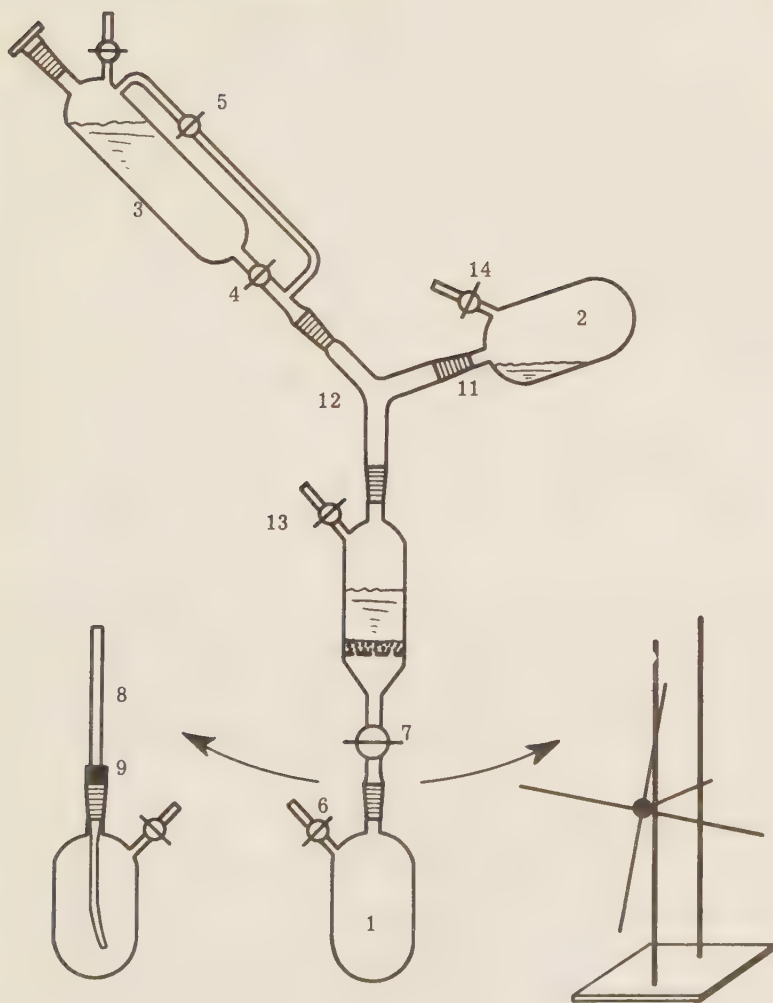


Abb. 43

von oben her durch die Fritte gepreßt, um die Substanz weitgehend lösungsmittelfrei zu machen. Darauf werden die mit dem Frittengefäß verbundenen einzelnen Teile von demselben entfernt und dieses mit einem Stopfen verschlossen.

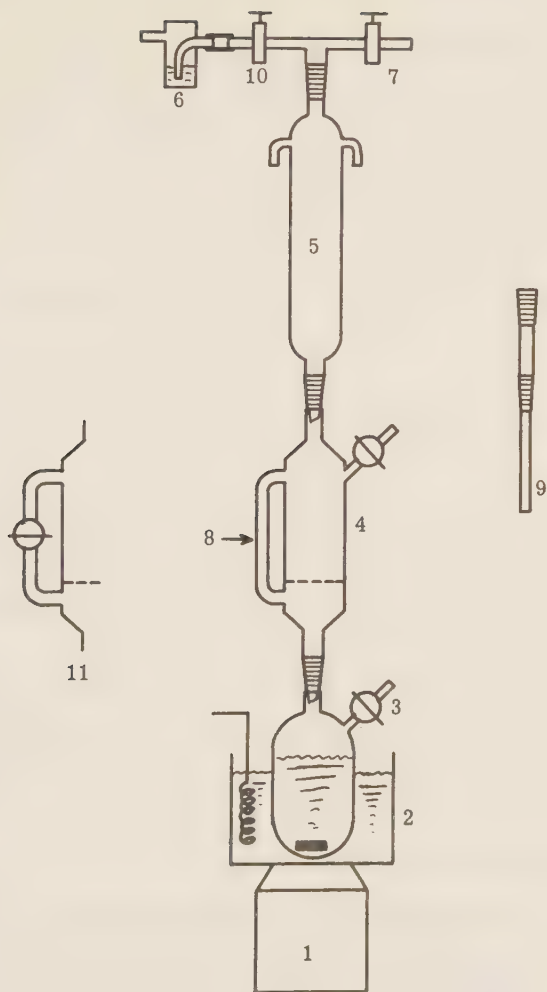
Es geschieht des öfteren, daß der abzufiltrierende Niederschlag sich zu größeren Klumpen zusammengeballt hat und nicht auf die Fritte gebracht werden kann. Hier hilft man sich durch Einführung eines leicht gebogenen Glasstabes (Nr. 8) in das Schlenkgefäß. Dieser ist leicht mit Siliconöl gefettet, um ein reibungsloses Gleiten in dem Stück Gummischlauch (Nr. 9), das zur Abdichtung des Schliffes dient, zu gewährleisten. Mit diesem Glasstab kann die verklumpte Substanz dann zerkleinert werden.

b) Extraktion unter Stickstoff

1. Kontinuierliche Extraktion

Zunächst wird die Substanz auf die Extraktionsfritte (Nr. 4) gegeben. Dies geschieht mit Hilfe der Einfüllhülse (Nr. 9), die einen Hülsen- und Kernschliff besitzt und dabei als Verbindungsstück zwischen Substanzgefäß und Extraktionsgefäß fungiert.

Damit wird auch verhindert, daß beim Einfüllen etwas von der Substanz durch Verstäuben in das Verbindungsrohr (Nr. 8) des Frittengefäßes oder in den Teil unterhalb der Fritte gelangt. Anschließend wird die Einfüllhülse gegen den Rückflußkühler (Nr. 5) - versehen mit Hahn-T-Stück und Blasenähler (Nr. 6) - ausgetauscht und das Schlenkgefäß mit dem Lösungsmittel ange-



Extraktion

Abb. 44

geschlossen.

Es wird nun über Hahn Nr. 7 ein langsamer Stickstoffstrom eingelassen, während der Überdruck über den geöffneten Hahn Nr. 10 und den Blasenähler entweicht. Dabei wird das Lösungsmittel unter Rühren mit einem Magnetrührer (Nr. 1) bis zum Sieden erhitzt, das mit einem thermostatisierbaren Heizbad (Nr. 2) geschieht. Wenn der Rückfluß einsetzt, werden die Hähne 7 und 10 zu gleicher Zeit geschlossen und es wird weiter im abgeschlossenen System extrahiert. Um die Extraktion zu beenden, wird Hahn Nr. 7 geöffnet, Stickstoff eingelassen, das Heizbad entfernt und das Ganze der Abkühlung überlassen.

2. Diskontinuierliche Extraktion

Es gibt Substanzen, die eine Extraktion auf kontinuierliche Art nicht zulassen, da sie die unangenehme Eigenschaft haben, während der Extraktion die Poren der Fritte zu verstopfen, und somit das Abfließen des Extraktes zu verhindern.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, kann man ebenfalls die Extraktionsapparatur von a) verwenden, nur das jetzt das Verbindungsrohr des Frittengefäßes noch zusätzlich einen Hahn besitzt (wie es Nr. 11 in Abb. 44 verdeutlicht).

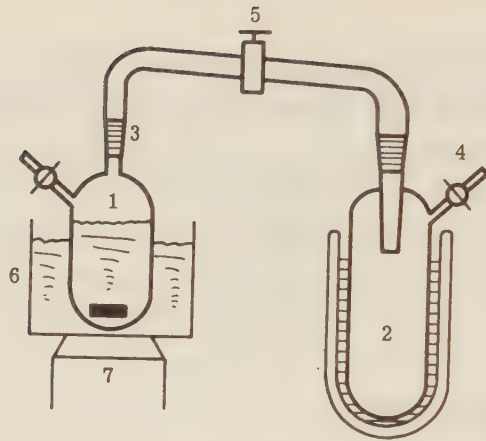
Die Extraktion gestaltet sich wie folgt:

Das Einfüllen der Substanz und das Erwärmen des Lösungsmittels bis zum Sieden geschieht wie unter a) beschrieben. Auch werden hier nach Einsetzen des Rückflusses die Hähne 7 und 10 geschlossen. Wenn sich eine hinreichend große Menge an Lösungsmittel bzw. Extrakt auf der Fritte befindet, wird der

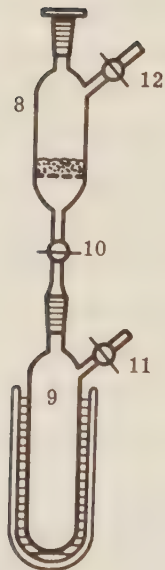
Hahn des Verbindungsrohres geschlossen, sofort das Heizbad entfernt und über Hahn 7 langsam Stickstoff eingelassen. Das hat zur Folge, daß der auf der Fritte vorhandene Extrakt durch diese hindurch in das Schlenkgefäß (Nr. 3) gedrückt wird. Anschließend wird der Verbindungshahn wieder geöffnet und es kann wie oben beschrieben erwärmt werden. Dieses Wechselspiel kann dann bis zur vollständigen Extraktion wiederholt werden.

c) Eindampfen

In das Schlenkgefäß (Abb. 45) Nr. 1, das die einzuengende Lösung enthält, wird unter Ausströmen von Stickstoff ein teflonumhüllter Magnetkern eingegeben. Das System, bestehend aus Auffanggefäß (Nr. 2) und Hahnbrücke wird securiert, wobei Schliff Nr. 3 eine Kappe trägt. Darauf verbindet man das Schlenkgefäß mit diesem System, legt über Hahn Nr. 4 ein schwaches Vacuum an, schließt dann Hahn Nr. 5, bringt das Heizbad Nr. 6 auf die gewünschte Temperatur und den Magnetrührer (Nr.7) auf große Tourenzahl, so daß der Magnetkern die Lösung kräftig turbiniert. Letzteres ist für die Vermeidung von Siedeverzügen bei der späteren Destillation von großer Wichtigkeit, da hier keine Siedekapillare verwendet wird. Nun wird das Auffanggefäß von einem Dewargefäß, das flüssige Luft enthält, umgeben und über Hahn Nr. 4 evacuiert. Darauf öffnet man den Hahn Nr. 5 so weit, daß ein ruhiges Sieden einsetzt und sich das Lösungsmittel in Gefäß Nr. 2 kondensiert. Dabei ist dafür Sorge zu tragen, daß die flüssige Luft in dem Dewargefäß nachgefüllt wird.



Eindampfen



Trocknung und
Abfüllung

Abb. 45

Ist das Endvolumen der Lösung erreicht, schließt man Hahn Nr. 5, entfernt das Heizbad, läßt über den Hahn des Schlenkgefäßes Stickstoff einströmen, entfernt es von der Hahnbrücke und verschließt es mit einem Stopfen.

d) Trocknung und Abfüllung

Nach der Filtration wird das Frittengefäß (Nr. 8) mit einem langen Schlenkgefäß (Nr. 9) verbunden und letzteres über Hahn Nr. 11 securiert. Dabei bleibt Hahn Nr. 10 geschlossen. Das Schlenkgefäß wird darauf in ein Dewargefäß, das flüssige Luft enthält, getaucht und evacuirt. Jetzt öffnet man Hahn Nr. 10, so daß auch das Frittengefäß evacuirt wird. Es zeigte sich, daß man am günstigsten die Trocknung bei laufender Pumpe vornimmt, und zwar mehrere Stunden lang, beziehungsweise über Nacht. Nach beendeter Trocknung wird Hahn Nr. 10 geschlossen und über Nr. 12 Stickstoff eingelassen.

Mitunter bildet sich auf der Fritte ein spröder, harter Substanzkuchen. Dieser läßt sich mit einem Magnetkern, den man vor der Filtration in das Frittengefäß eingegeben hat, gut zerstossen. Hierbei nimmt man einen kleinen starken Handmagneten zu Hilfe.

Für die Abfüllung wird ein modifiziertes Schlenkgefäß (Nr. 13) verwandt, das einen Kernschliff trägt. Dieses wird securiert und an das Frittengefäß angeschlossen. Die Substanz

wird nun umgeschüttet, das Aufnahmegefäß mit einer Kappe verschlossen und sofort securiert, da die Schliffkappe ein kleines Totvolumen besitzt.

e) Dekantierung

Die Suspension wird in ein Schlenkgefäß (Nr. 1 in Abb. 46) übergeführt, das am unteren Teil mit einem weiteren Hahn (Nr. 2) versehen ist. Gefäß Nr. 4 wird mit dem Lösungsmittel beschickt und an ein Stück PVC-Schlauch (Nr. 3) angeschlossen, der an seinen Enden je ein Schliffstück (Nr. 5 und 6) besitzt. Dekantiergefäß und Lösungsmittelgefäß werden über dieses Schlauchstück miteinander verbunden. Durch Neigung beider zueinander, kann das Lösungsmittel von Gefäß Nr. 4 nach Gefäß Nr. 1 fließen. Letzteres wird dann gut geschüttelt, man läßt den Niederschlag absitzen und die überstehende Flüssigkeit über Hahn Nr. 2 abfließen. Die Stickstoffzufuhr erfolgt dabei über Hahn Nr. 7. Nach beendeter Dekantierung wird Gefäß Nr. 1 von dem Schlauchzwischenstück entfernt, mit einem Stopfen verschlossen und die Suspension kann der Filtration unterworfen werden.

f) Elektrolytische Reduktion

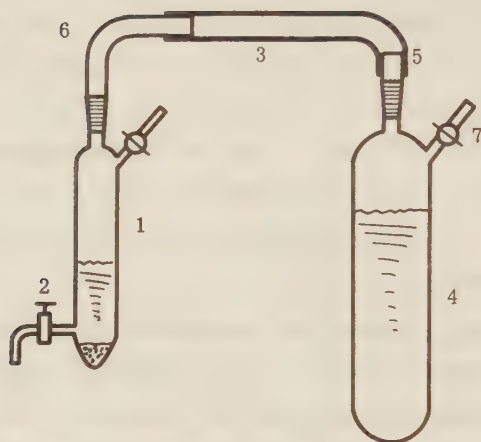
Hier verwendet man ein 4-Halsgefäß (Abb. 46), dessen Fassungsvermögen ca. $800-1000 \text{ cm}^3$ beträgt. Es wird mit Ein- und Ableitungsröhr (Nr. 8 und 9) versehen und die zu elektrolysierende Lösung eingegeben. Die große Öffnung verschließt man mit einem

doppelt durchbohrten Gummistopfen (Nr. 10), der das Tondia-phragma (Nr. 11) und die Kathode (Nr. 12) aus Platinblech trägt. Der Anodenraum ist ebenfalls mit einem Gummistopfen abgedichtet und wird auch durch ein Einleitungsrohr (Nr.13) mit Stickstoff gespült, der dann über die Ableitung (Nr.14) entweicht. Die Anode (Nr.15) besteht je nach der Elektrolyse aus Kohle oder Blei.

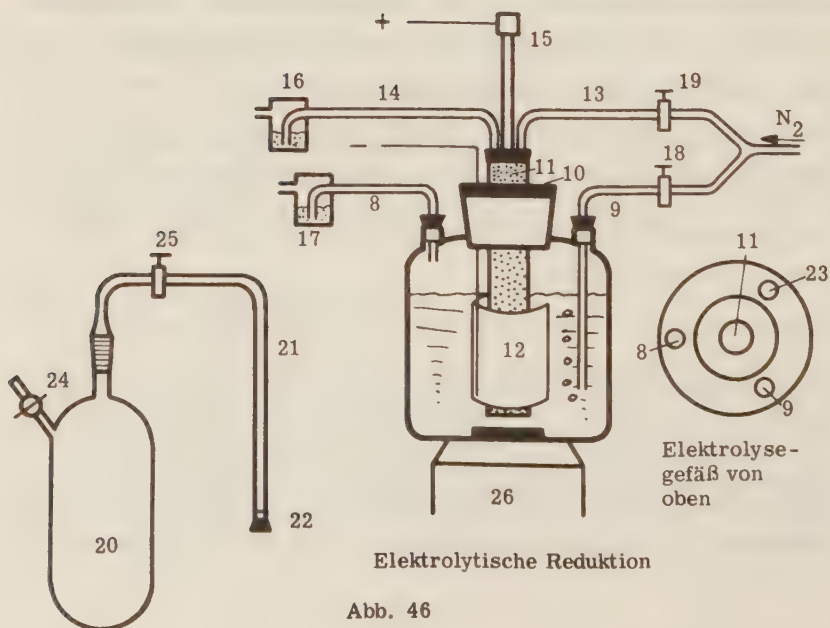
Nun wird durch Kathoden-und Anodenraum ein Stickstoffstrom hindurchgeleitet. Seine jeweilige Intensität erkennt man an dem betreffenden Blasenähler (Nr. 16 und 17) und sie kann über den Zuführungshahn (Nr. 18 und 19) reguliert werden. Die Lösung wird mit einem Magnetrührwerk (Nr. 26) kräftig turbiniert und der elektrische Strom wird eingeschaltet. Steigt während der Elektrolyse die Temperatur der Lösung beträchtlich an, so wird das Gefäß mit einem zweiten größeren umgeben, das dann die Kühlflüssigkeit aufnehmen kann.

Nach beendeter Reduktion wird sofort der große Gummistopfen mitsamt Kathode und Diaphragma gegen einen undurchbohrten Gummistopfen ausgewechselt und die Lösung zu ihrem Schutz weiterhin mit Stickstoff gespült.

Um die erhaltene Lösung nun in das Gefäß Nr. 20 überführen zu können, wird dieses einschließlich seines Ansaugrohres (Nr.21), das mit einem kleinen Gummistopfen (Nr. 22) fest verschlossen ist, securiert. Jetzt entfernt man gleichzeitig unter Ausströmen von Stickstoff die Stopfen Nr. 22 und 23, taucht das Ansaugrohr in die Lösung ein und zieht diese mit angelegtem



Dekantierung



Elektrolytische Reduktion

Abb. 46

Vacuum (über Hahn Nr. 24) in das Gefäß Nr. 20. Wenn dabei die letzten Kubikzentimeter der Lösung kurz vor dem Hahn Nr. 25 angelangt sind, wird er geschlossen, das Schlenkgefäß wird über seinen Hahn (Nr. 24) mit Stickstoff beschickt und mit einem Stopfen versehen. Die Lösung kann so der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Eine kleine Abänderung erfährt die Apparatur, wenn als Kathode eine am Boden des Gefäßes befindliche Quecksilberschicht verwandt wird. Hier entfällt die Turbinierung mit dem Magnetrührwerk. Die Durchmischung geschieht dann durch einen kräftigen Stickstoffstrom. Außerdem erfolgt die Stromzuführung für die Hg-Kathode durch Öffnung Nr. 23.

g) Umgießen von Flüssigkeiten

1. Mit einem Krümmer

Soll eine Flüssigkeit, die sich unter Stickstoff in einem Schlenkgefäß befindet, in ein zweites Gefäß gegossen werden, so benützt man am günstigsten einen Krümmer. Letzterer ist ein im Winkel von ca. 135° gebogenes Glasrohr, dessen Enden mit Kernschliffen versehen sind. Der Krümmer wird - einseitig mit einer Schliffkappe verschlossen - mit dem zweiten Schlenkgefäß verbunden und das Ganze securiert. Darauf können beide Gefäße über diesen Krümmer miteinander verbunden und die Flüssigkeit umgegossen werden.

2 Mit einem Tropftrichter

Besteht die Aufgabe, ein Solvenz mit einem Tropftrichter

in ein Schlenkgefäß einzugeben, das bereits eine Lösung unter Stickstoff enthält - wie es beim Wiederausfällen von Substanzen vorkommt - so verwendet man ein Hahndoppelschliffstück. Dieses ist von der Beschaffenheit, wie in Abb. 42 (Nr.9) gezeigt wird, nur daß es jetzt nicht gekrümmt ist. Es wird an dem unteren Schliff des Tropftrichters (Abb. 43) angeschlossen und das freie Schliffende mit einer Kappe verschlossen. Nun kann über den Hahn des Doppelschliffstückes das Innere bis zu den beiden Hähnen Nr. 4 und Nr. 5 (Abb. 43) securiert werden. Anschließend wechselt man die Schliffkappe unter Ausströmen von Stickstoff gegen das Schlenkgefäß aus, öffnet Hahn Nr. 5 zum Druckausgleich und läßt über Hahn Nr. 4 das Lösungsmittel in das Schlenkgefäß einfließen.

h) Abfüllen von Substanzen für analytische Zwecke

Das Abfüllen der luftempfindlichen Substanzen in Glasampullen, die dann abgeschmolzen werden, erfolgt mit einer Abfüllspinne, wie sie bei GÖTZ (64) und KÖNIG (68) abgebildet und beschrieben ist.

VIII Zusammenfassung

=====

Es wurden vier bisher nicht bekannte Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns beschrieben. Es sind dies: $[\text{Mo}(\text{Aca})_3]$, $[\text{Mo}(\text{AcaF}_3)_3]$, $[\text{Mo}(\text{TTA})_3]$ und $[\text{Mo}(\text{BA})_3]$. Von diesen wurden die Absorptions- und Reflexionsspektren, sowie die magnetischen Eigenschaften und die Röntgendiagramme angegeben.

Des weiteren konnten in der Nacharbeitung der Publikation von STEELE (8) zwei weitere neue Verbindungen isoliert werden:

$[\text{MoCl}_4\text{Dipy}] (\text{dipy} \cdot \text{H})$ und $[\text{MoPhenCl}_4] (\text{Phen} \cdot \text{H})$. Das Reflexionsspektrum der Dipy-Verbindung wurde gemessen.

Die schon bekannten Verbindungen $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$, $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoBr}_5\text{OH}_2]$ und $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden bis auf letztere Verbindung magnetisch vermessen und deren Reflexionsspektren aufgenommen. Ebenso wurde das Absorptionsspektrum des $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gemessen, wobei die Doppelaufspaltung der Interkombinationsbande erhalten werden konnte. Für $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Entwässerungsmethode angegeben, und das erhaltene wasserfreie Komplexsalz wurde magnetisch untersucht.

Die magnetischen Meßresultate, die das Vorhandensein von 3 ungepaarten Elektronen anzeigen, konnten mit den theoretischen Vorstellungen von KOTANI (96), SCHLAPP (97) und FIGGIS (98) qualitativ interpretiert werden. Für die Spektren von $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{OH}_2]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{MoBr}_5\text{OH}_2]$ konnte die erwartete spektrochemische Serie in quantitativer Hinsicht gut bestätigt werden. Für das Spektrum von $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ konnte über die B-Werte eine Zuordnung hinsichtlich des $^2\text{E}_g$ -Zustandes durchgeführt werden. Für das erhaltene Reflexionsspektrum von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde unter Berücksichtigung der von NYHOLM (99) angegebenen magnetischen Werte versucht, eine Interpretation sowohl mit ligandenfeldtheoretischen Betrachtungen als auch mit Hilfe der VB-Theorie zu geben, wobei die Symmetrie der pentagonalen Bipyramide für diese Verbindung wahrscheinlich gemacht wurde. In den Absorptionsspektren der Mo(III)-diketonverbindungen konnten die $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu}^x$ -Übergänge zugeordnet werden.

IX Literatur
=====

- (1) SCHEELE, C.W. Svenska Akad.Handl. 39, 247 (1778)
- (2) BERZELIUS, J.J. Poggendorfs Ann. 6, 331 (1826)
- (3) CHILESOTTI, A. Atti Reale Accad. Lincei 5 ,
12 II, 22, 67 (1903)
- (4) CHILESOTTI, A. Gazz.chim. ital. 33 II , 349 (1903)
- (5) CHILESOTTI, A. Z. Elektrochem. angew.physik Chem.
12, 146,173,196, (1906)
- (6) MAAS, J. Ber. dtsch. chem.Ges. 41, 1506
SAND, J. (1908)
- (7) FOERSTER, F. Z. angew. Chem. 36, 458 (1923)
FRICKE, E.
- (8) STEELE, M.C. Austral.J.chem. 10, 489 (1957)
- (9) YOUNG, R.C. J.Amer. chem.Soc. 54, 1402 (1932)
- (10) HARTMANN, H., Z. physik.Chem.11, 234 (1957)
SCHMIDT, H.J.
- (11) HARTMANN, H. Z. f.Naturforsch. 6a, 751 (1951)
ILSE, F. E.
- (12) SMITH, G.F. Ind.Engng.,analyt.Edit. 16, 580
RICHTER, F.P. (1944)
- (13) DUCRET, L.P. Bull. soc. chim. Belgique 5 10,
334 (1943)
- (14) DWYER, F.P. J. Proc. Roy.soc. New South Wales
MCKENZIE,H.A. 81, 93 (1947)
- (15) FOERSTER, F. Z. phys. Chem. Abt.A 146, 81
FRICKE, E. (1930)
HAUSWALD, R.
- (16) TOURKY, A.R. J.chem.Soc.(London) 1949 140
EL SHAMY,H.K.

- (17) STEELE, M.C. Austral.J.Chem. 10, 490 (1957)
IRVING, R.J.
- (18) SENDEROFF, S. J. elektrochem.Soc. 101 28 (1954)
BRENNER, A.
- (19) ROSENHEIM, A. Z. anorg.Chem. 46, 320 (1905)
BRAUN, H.J.
- (20) SCHMIDT, H.J. Dissertation, Frankfurt/M. 1951
- (21) ROLLINSON, C.L. Inorg. Chem. 1, 281 (1962)
WHITE, R.C.
- (22) SCHNEIDER, W. Helv. chim. Acta 46, 1842 (1963)
- (23) ROSENHEIM, A. Z. anorg. Chem. 49, 148 (1906)
KOSS, M.
- (24) SAND, J. Ber.dtsch.chem.Ges. 38,3384 (1905)
BURGER, O.
- (25) SAND, J. Ber.dtsch.chem.Ges. 39,1761 (1906)
BURGER, O.
- (26) SAND, J. Ber. dtsch.chem.Ges. 40, 4505 (1907)
MAAS, J.
- (27) SAND, J. Ber. dtsch.chem.Ges. 41, 1861, 3367
MAAS, J. (1908)
- (28) SAND, J. Ber. dtsch.chem.Ges. 42, 2642, (1909)
MAAS, J.
- (29) ROSENHEIM, A. Z.anorg. Chem. 197, 189 (1931)
ABEL, G.,
LEWY, R.
- (30) ROSENHEIM, A. Ber. dtsch.chem.Ges. 41, 2386 (1908)
GARFUNKEL, A.

- (31) ROSENHEIM, A. Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 149,2295
GARFUNKEL, A. (1909)
- (32) ABEL, G. Dissertation, Berlin 1931
- (33) LEWY, R. Dissertation, Berlin 1931
- (34) STEELE, M.C. Austr. J.chem. 10, 404 (1957)
- (35) GACH, F. Mh.Chem. 21, 108 (1900)
- (36) ROESLER, L. Liebigs Ann.Chem. 141, 185 (1867)
- (37) CHRIST, K., Angew. Chem. 75, 137 (1963)
SCHLÄFER, H.L.
- (38) CHRIST, K., Z. anorg.Chem. 334, 1 (1964)
SCHLÄFER, H.L.
- (39) LARSON, M.L. Inorg. Chem. 1, 856 (1962)
MOORE, F.W.
- (40) BALTHIS, I.H. J. inorg.nucl.Chem. 24, 1016 (1962)
- (41) DUNNE, T.G. Inorg. Chem. 2, 263 (1963)
COTTON, F.A.
- (42) HERZOG, S., Z. Chem. 4, 1 (1964)
Dehnert, J.
- (43) SCAGLIARINI, G. Gazz. chim. ital. 53, 876 (1923)
TARTARINI, G.
- (44) HORSLEY, L.H. Azeotropic Data (1952)
- (45) DAVIDSON, M. U.S. Pat. 250 6858 (1950)
- (46) KRELL, E. Handbuch der Laboratoriumsdestilla-
tion 1956
- (47) DEBYE, P. Physik. Z. 26, 22 (1925)
MCAULAY, J.
- (48) DEBYE, P. Z. physik. Chem. 130,56 (1927)
- (49) HALBAN v. H. Z. physik. Chem. 173, 449 (1935)
KORTUM, G.

- (50) O'M BOCKRIS, J. Trans. Faraday Soc. 47, 184
(1951)
- (51) LONG, F.A., J. Amer. chem.Soc. 74, 1773
McDEVIT, W. (1952)
- (52) WARDLAW, W. J. chem. Soc. (London) 1927 512
BUCKNALL, W.R.
CARTER, S.R.
- (53) WARDLAW, W. J. chem. Soc. (London) 1927 1087
WORMELL, R.L.
- (54) MORGAN, G.T. J. chem. Soc. (London) 1929 3252
CASTELL, R.A.S.
- (55) FAY, R.C. J. Amer. chem. Soc. 84, 2303 (1962)
PIPER, T.S.
- (56) FAY, R.C. J. Amer. chem. Soc. 85, 500 (1963)
PIPER, T.S.
- (57) BRANDT, W. Chem. Rev. 54, 960 (1954)
DWYER, F.P.
GYARFAS, E.C.
- (58) KOMOROVSKY, K. Mikrochim. Acta 1, 264 (1937)
POLUEKTOV, N.
- (59) BARBIERI, G.A. Atti reale accad. nazl. Lincei 15,
TETTAMANZI, A 887 (1932)
- (60) BLAU, F. Mh. Chem. 19, 647 (1898)
- (61) SCHLÄFER, H.L. Angew. Chem. 72, 618 (1960)
SCHAFFERNICHT, W.
- (62) KURRAS, E. Naturwiss. 46, 171 (1959)
- (63) HERWIG, W. J. org. Chem. 23, 1404 (1958)
ZEISS, H.H.
- (64) GÖTZ, R. Dissertation, Frankfurt/M. 1962
- (65) KLEMM, W. Z. anorg. Chem. 227, 193 (1936)
STEINBERG, H.

- (66) CHAKRAVARTI, B.N. Naturwiss. 45, 286 (1958)
- (67) CALVIN, M. J. inorg. nucl.Chem. 2, 11 (1956)
MARTELL, A.E.
BELFORD, R.L.
- (68) KÖNIG, E. Z. Chem. 4, 95 (1964)
SCHLÄFER, H.L.
HERZOG, S.
- (69) ARRINGTON, C.E. U.S. Dep. Interior Bur. Mines Rep.
RICE, A.C. Invest. 3441 (1939)
- (70) LASSNER, E. Z. analyt. Chem. 167, 114 (1959)
SCHARF, R.
- (71) LASSNER, E. Z. analyt. Chem. 168, 429 (1959)
SCHARF, R.
- (72) LASSNER, E. Z. analyt. Chem. 183, 187 (1961)
SCHARF, R.
- (73) BALANESCU, G. Ann. Chim. anal. appl. 12, 259 (1930)
- (74) BALANESCU, G. Z. analyt. Chem. 76, 470 (1931)
- (75) BERG, R. o-Oxychinolin "Oxin" (1935)
- (76) GEILMANN, W. Z. analyt. Chem. 199, 347 (1931)
WEIBKE, F.
- (77) FLECK, H.R. Analyst 58, 388 (1933)
WARD, A.M.
- (78) FLECK, H.R. Z. analyt. Chem. 104, 221 (1936)
WARD, A.M.
- (79) FLECK, H.R. Analyst 62, 378 (1937)
- (80) FLECK, H.R. Z. analyt. Chem. 114, 57 (1938)
- (81) GOTO, H. J. chem. soc. Japan 50, 314 (1935)
- (82) PRIBIL, R. Collect. Czechoslov. chem. Commun.
MALAT, M. 15, 120 (1950)
- (83) PRIBIL, R. Chem. Listy 44, 200 (1950)
SEDLAR, V.

- | | | |
|-------|--|--|
| (84) | POWEL, M.
PARIS, R. | Analyt. chim. Acta (Amsterdam)
<u>4</u> , 267 (1950) |
| (85) | GENTRY, C.H.
SHERRINGTON, L.G. | Analyst <u>75</u> , 17 (1950) |
| (86) | HIEBER, W.
MÜHLBAUER, F. | B <u>61</u> , 2149 (1928) |
| (87) | LEVELT, W.H.
WIBAULT, J.P. | Recueil d.Trav. Chim. Pays-Bas <u>48</u> ,
468 (1929) |
| (88) | SCHUSTER, A. | Astrophysic. J. <u>21</u> , 1 (1905) |
| (89) | KUBELKA, P.
MUNK, F. | Z. tech. Physik <u>12</u> , 593 (1931) |
| (90) | KORTÜM, G.
SCHREYER, G. | Angew. Chem. <u>67</u> , 694 (1955) |
| (91) | BUSCHBECK, K.C. | Dissertation Frankfurt/M. (1957) |
| (92) | SELWOOD, P.W. | Magnetochemistry (1956) |
| (93) | FOEX, G.
GORTER, C.J.
SMITS, L.J. | Constantes Selectionnees, Bd. 7
von Tables de constantes et donnees
numerique (1957) |
| (94) | FIGGIS, B.N.
NYHOLM, R.S. | J. chem. Soc. (London) <u>1958</u> , 4190 |
| (95) | CURIE, P. | Ann. chim. et phys. <u>5</u> , 289 (1895) |
| (96) | KOTANI, M. | J. phys. Soc. Japan <u>4</u> , 293 (1949) |
| (97) | SCHLAPP, R.
PENNEY, W.G. | Phys. Rev. <u>42</u> 666 (1932) |
| (98) | FIGGIS, B.N. | Trans. Faraday Soc. <u>56</u> 1553 (1960) |
| (99) | LEWIS, J.
NYHOLM, R.S.
SMITH, P.W. | J. chem. Soc. (London) <u>1961</u> , 4590 |
| (100) | DJATKINA, L.
SHIRMAZA, E. | Doklady Akad. Nauk. S.S.R. <u>77</u> 75
(1951) |
| (101) | PAULING, L. | Z. Krist. <u>69</u> , 415 (1928) |
| (102) | ZACHARIASSEN, H. | Acta crystall. <u>7</u> , 792 (1954) |

- (103) JÖRGENSEN, C.K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes (1962)
- (104) RACAH, G. Phys. Rev. 63 367 (1943)
76 1352 (1949)
- (105) JÖRGENSEN, C.K. Int. Sympos. Chem. Coord. Comp.
SCHÄFFER, C.E. .Suppl. Ricerca Scientifica 8 143
(1958)
- (106) JÖRGENSEN, C.K. Tech. Rep. U.S.Army: Absorp.
spectras of complexes ov heavy
metals, 1958
- (107) SCHÄFFER, C.E. J. inorg. nucl. chem. 8 143 (1958)
JÖRGENSEN, C.K.
- (108) TSUCHIDA, R. Bull. chem. Soc. Japan 13, 388,
436, 471 (1938)
- (109) JÖRGENSEN, C.K. Energy levels of complexes and
gaseous ions 1957 Copenhagen;
Gjellerups
- (110) JÖRGENSEN, C.K. Acta Chem. Scand. 11, 73 (1957)
- (111) JÖRGENSEN, C.K. Contract no. DA-91-508-EUC-247
with European Research Office,
U.S.Dep.Army, Ffm. 1958
- (112) JÖRGENSEN, C.K. Advances in Chemical Physics 5,
88 (1963)
- (113) SCHLÄFER, H.L. Z. phys. Chem. 40, 280 (1964)
PORTER, G.
- (114) SCHLÄFER, H.L. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68
PORTER, G. 316 (1964)
- (115) SEEL, P. Z. anorg. Chem. 283 351 (1956)
HAUSER, S.
WESEMANN, D.

- (116) PIPER, T.S. J. chem. phys. 36, 330 (1962)
CHARLIN, R.L.
- (117) BARNUM, D.W. J. inorg. nucl. chem. 21, 221 (1961)
- (118) BARNUM, D.W. J. inorg. nucl. chem. 22, 183 (1961)
- (119) JÖRGENSEN, C.K. Acta Chem. Skand. 16 2406 (1962)
- (120) MEYER, F.R. Z. angew. Chem. 52, 637 (1939)
RONGE, G.
- (121) BTS-Katalysator für die Feinreinigung von Gasen und für die Hydrierung; Broschüre der BASF, Ludwigshafen
- (122) HERZOG, S. Dissertation, Jena 1952
- (123) ZIEGLER, K. Liebigs Ann. Chem. 473, 20 (1929)
CRÖSSMANN, F.
KLEINER, H.
SCHÄFER, O.
- (124) LOWRY, T.M. J. chem. Soc. (London) 1928, 3169
MOUREU, H.
McCONKEY, C.A.H.
- (125) LARSEN, E.M. J. Amer. chem. Soc. 75, 5107 (1953)
TERRY, G.
LEDY, J.

Lebenslauf

Am 4. März 1931 wurde ich als Sohn des Feinmechanikers Hans Christ und dessen Ehefrau Else geb. Funk in Jena geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Jena kam ich 1942 an die Oberschule für Jungen in Jena. An dieser bestand ich im Juni 1950 die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1950 begann ich mit dem Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena. Hier erhielt ich im 3. Semester einen Praktikumsplatz und nach Absolvierung des gesamten organischen Praktikums legte ich am 6. 10. 1956 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab. Anfang 1957 erhielt ich im Institut für anorganische Chemie eine Hilfsassistentenstelle. In diesem Institut fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof.Dr. Hein meine Diplomarbeit an (Thema: Beeinflussung der Löslichkeit von Komplexen von 1,3-Diketonen durch Neutralsalze). Am 11.11. 1958 bestand ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Von Anfang bis Sommer des Jahres 1959 befand ich mich als Assistent am Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaft zu Berlin. Am 13. Juli heiratete ich meine Frau Ingeborg geb. Markowski.

Im Sommer 1959 wechselte ich an das Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main über, wo ich unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. Schlöfer die Dissertation anfertigte.

In diesem Institut bin ich als Verwalter einer Assistentenstelle tätig.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hans Ludwig Schläfer, möchte ich für die Erteilung des Themas dieser Arbeit und für die mir während der Ausführung der Arbeit jederzeit zuteil gewordene Unterstützung, die mit wertvollen Anregungen und Hinweisen verbunden war, herzlich danken.

Dem Direktor des Institutes für physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann, danke ich dafür, daß die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit mit den Mitteln des Institutes ausgeführt werden konnten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie (Fonds der Chemie) sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

Den Herren Dr. Kelker und Dr. Ehrenberger von den Farbwerken Höchst A.G. danke ich für die Durchführung einiger Analysen.

